

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

NEUNZEHNTER BAND

Mit 148 Textfiguren

(Ausgegeben Oktober—Dezember 1923)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG

UND

JULIUS SPRINGER
BERLIN

1923

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Inhalt.

	Seite
Rudolf Suhrmann, Über die Beeinflussung des Widerstandes im Vakuum geglühter Platinfolien durch Entgasung und Strukturänderung. (Nach gemeinsam mit Richard Fleischer im Dresdener Physikalischen Institut ausgeführten Versuchen.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1923)	1
Helmuth Kulenkampff, Die Wellenlänge gestreuter Röntgenstrahlen. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 20. August 1923)	17
E. Podszus, Der positive Krater. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. August 1923)	20
N. Semenoff, Einige Bemerkungen über die Messungen von Resonanz- und Ionisationsspannungen. (Eingegangen am 24. August 1923)	31
G. Hertz, Über Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in einem strömenden Gase. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. Sep- tember 1923)	35
Franz Riedinger, Gravitation und Trägheit. (Eingegangen am 11. Sep- tember 1923)	43
N. v. Raschevsky, Die allgemein kovarianten elektromagnetischen Feld- gleichungen, interpretiert vom Standpunkte des absoluten Raumes und der universellen Zeit. (Eingegangen am 11. September 1923)	47
Gregor Wentzel, Zur Rydbergschen Termformel und über einen von ihr abweichenden Serientypus. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1923)	53
E. Gehrcke, Bemerkung über den „Sama-Zustand“. (Eingegangen am 5. September 1923)	67
L. Nordheim, Zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküls. Mit drei Ab- bildungen. (Eingegangen am 15. August 1923)	69
R. Schachenmeier, Kristallinterferenzen in spektral zerlegtem Röntgen- licht und ihre Verwendung zur Bestimmung des Kristallgitters. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1923)	94
A. Landé, Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts. Zweite Mit- teilung. (Eingegangen am 16. August 1923)	112
A. Rüttenauer, Über die Kathodentemperatur in der Glimmentladung der Edelgase. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1923)	124
Karl Fehrle, Über die quantitative Beziehung zwischen der sprungweisen Änderung der Atome und den harmonischen Komponenten ihrer Massen- änderung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1923)	128
N. Semenoff und Anton Walther, Über eine Methode der Erforschung von elektrischen Wechselfeldern. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1923)	136
H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Die chemische Valenz der Metalle als Energiefrage. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1923)	141
Martin Rössiger, Über die Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten von Glühelktronen aus Erdalkalioxyden. Mit 11 Abbildungen. (Ein- gegangen am 11. September 1923)	167

Alexander Walther und Lydia Inge, Elektrostatische Felder von Netzen und Diaphragmen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1923)	192
H. Ebert, Über die Sauggeschwindigkeit einiger Hochvakuum-pumpen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt). Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. September 1923)	206
E. Császár, Eine Bemerkung zur Theorie der spezifischen Wärme. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1923)	213
Berichtigung	220
A. Sommerfeld, Zur Theorie des Magnetons. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1923)	221
R. Seeliger und G. Mierdel, Über mehrfache Glimmlichter (Aureolen). Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1923)	230
P. Ehrenfest, Kann die Bewegung eines Systems von s Freiheitsgraden mehr als $(2s-1)$ -fach-periodisch sein? (Eingegangen am 2. Oktober 1923)	242
Kurt Heegner, Über das Auftreten von Schwebungen bei rückgekoppelten Schwingungen. II. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1923)	246
Mia Toussaint, Struktur- und Intensitätsänderungen im Bandenspektrum durch molekulare Einwirkung. Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1923)	271
A. Einstein und P. Ehrenfest, Zur Quantentheorie des Strahlungsgleichgewichts. (Eingegangen am 16. Oktober 1923)	301
Lise Meitner, Über eine mögliche Deutung des kontinuierlichen β -Strahlenspektrums. (Eingegangen am 16. Oktober 1923)	307
A. Günther-Schulze, Die Stromdichte des normalen Kathodenfalles. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1923)	313
W. Kossel, Über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz und die Frage des Intensitätsvergleichs an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1923)	333
Georg Joos, Bemerkungen zum Diamagnetismus der Edelgaskonfigurationen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Oktober 1923)	347
Hans Boas und Th. Pederzani, Über einen neuen Elektromagneten. Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1923)	351
R. Gross und H. Möller, Über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1923)	375
Joseph Würschmidt, Die Entmagnetisierungsfaktoren kreiszylindrischer Stäbe. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1923)	388
Artur Zwetsch, Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Luft vom Druck unterhalb einer Atmosphäre. (Mitteilung aus dem Phys. Institut der Universität Bonn.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1923)	398
Autorenregister	414

Über die Beeinflussung des Widerstandes im Vakuum geglühter Platinfolien durch Entgasung und Strukturänderung.

Von **Rudolf Suhrmann** in Breslau.

(Nach gemeinsam mit Richard Fleischer im Dresdener Physikalischen Institut
ausgeführten Versuchen.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1923.)

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte der Verfasser zeigen, daß die Thermionenemission von Platin durch Entgasen, d. h. durch Befreien von absorbiertem Wasserstoff beträchtlich herabgesetzt wird, und zwar in der Weise, daß sich die Konstante A der Richardsongleichung

$$i = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{b}{T}},$$

die proportional der Zahl der „freien Elektronen“ ist, um mehrere Zehnerpotenzen verkleinert, während die der Austrittsarbeit proportionale Konstante b nahezu ihren Wert beibehält. Da die freien Elektronen auch die Elektrizitätsleitung im Metall vermitteln, so wurde in der erwähnten Arbeit der Schluß gezogen, daß auch die elektrische Leitfähigkeit von Platin, wenn es im Vakuum von absorbiertem Wasserstoff befreit wird, abnehmen, der Widerstand zunehmen muß. In der Literatur finden sich, soweit sich feststellen ließ, hierüber noch keine bestimmten Angaben; nur gelegentlich wird bemerkt²⁾, daß sich ein Alterungsprozeß durch Glühen im Vakuum und Abpumpen der austretenden Gase notwendig macht, um konstante Verhältnisse zu bekommen; durch Glühen in Wasserstoff erhaltene Widerstandsänderungen werden auf Verunreinigungen des Gases zurückgeführt³⁾.

Die vorliegende Arbeit hat die systematische Untersuchung dieser Erscheinung zur Aufgabe. Die Schwierigkeit, der man hierbei begegnet, besteht vor allem darin, den Einfluß der, beim Erhitzen der Metallfolie auftretenden Widerstandsänderungen durch Änderung der Struktur, wie er im Tammannschen Laboratorium eingehend untersucht worden ist⁴⁾, auszuschalten bzw. nebenbei zu beobachten.

¹⁾ R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923.

²⁾ M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 314, 1910.

³⁾ M. v. Pirani und A. R. Meyer, ZS. f. Elektrochem. **16**, 444, 1910.

⁴⁾ Ausführliche Darstellung in G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., Leipzig 1921, S. 121—130.

Dies geschah in der Weise, daß die Platinfolie vor der Entgasung lange Zeit in Wasserstoffatmosphäre geglüht wurde und mit den beim Entgasen auftretenden Änderungen des Widerstandes gleichzeitig die Änderung der Strahlungseigenschaften, die von der Struktur abhängen, und die Änderung der lichtelektrischen Elektronenemission, die dem Einflusse des absorbierten Gases unterliegt, zur Untersuchung gelangten.

§ 2. Versuchsanordnung. Aus den erwähnten Forderungen ergab sich die folgende Versuchsanordnung. Als Untersuchungsgefäß diente die in früheren Arbeiten¹⁾ beschriebene, innen mit geerdeter Versilberung versehene Glaskugel von 20 cm Durchmesser mit dem durch eine Quarzplatte verschlossenen Ansatztubus für den Lichteintritt, einem zum Auffangen der Photoelektronen bestimmten isoliert eingeführten Netz und einem Schliff, in welchem ein vier Kupferstäbe tragender Konus saß. An zwei der Kupferstäbe war die zu untersuchende Platinfolie angeklemt, die beiden anderen trugen an die Enden der Folie — je 1 cm von den Klemmstellen entfernt — angeschweißte 0,02 mm dünne Platindrähtchen, die zur Messung des Potentialgefälles und damit bei bekannter Stromstärke zur Feststellung des Widerstandes benutzt wurden. Die Dimensionen der Folie 1 waren: Länge 17,4 mm, Breite 1,4 mm, Dicke 0,01 mm; die der Folie 2: Länge 19,0 mm, Breite 2,0 mm, Dicke 0,01 mm, wobei unter der Länge der Abstand der beiden Anschweißstellen verstanden ist. Die Folien bestanden aus reinstem Platin und waren von Heraeus bezogen.

Das Potentialgefälle und die lichtelektrische Emission maß man mit einem Hallwachsschen Quadrantelektrometer, das eine Kapazität von 60 cm besaß, und dessen Empfindlichkeit durch Änderung des Nadelpotentials weitgehend variiert werden konnte; sie betrug bei den lichtelektrischen Aufladungen rund 605 Skalenteile pro Volt und wurde während der Messungen öfters mit einem Weston-Normalelement kontrolliert. Zur Strommessung diente ein Milliampereometer von Siemens & Halske mit geeignetem Nebenschluß.

Bei der Feststellung der lichtelektrischen Elektronenemission gelangten die in den zitierten Arbeiten des Verfassers besprochenen Vorsichtsmaßnahmen zur Anwendung; in ihnen ist auch die benutzte Vakuumanordnung und das Entgasungsverfahren beschrieben. Hier ist nur zu erwähnen, daß man die Entgasung in 10 sec andauernden Glühungen mit 20 sec Pause mittels einer Kontaktuhr vornahm, und daß währenddem der Druck nicht über 10^{-3} mm stieg; während der

¹⁾ R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922; ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923.

Messungen blieb der Quecksilberfaden in der Kapillare des McLeod, dessen Meßgrenze 10^{-5} mm betrug, einige Zentimeter hängen.

Die Temperaturbestimmung geschah mit dem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum durch ein im Silberbelag der Zelle angebrachtes Fenster hindurch. Die durch Absorption und Reflexion am Glase der Zellwandung entstehenden Strahlungsverluste gelangten in der Weise zur Aufnahme, daß man durch den Schliff hindurch ein Lämpchen in die Zelle einführte und die bestimmten Heizstromstärken entsprechenden Stromstärken im Vergleichslämpchen des Pyrometers ermittelte, einmal, wenn sich das Lämpchen innerhalb, ein andermal, wenn es sich außerhalb des Untersuchungsgefäßes befand. Sie betrugen bei 1400°C etwa 32° Unterschied in der gemessenen schwarzen Temperatur.

§ 3. Reihenfolge der Versuche und Auswertungsmethode der Ergebnisse. Die Messungen kamen in der folgenden Weise zur Ausführung. Zuerst wurde die Menge der lichtelektrisch von der Platinfolie ausgesandten Elektronen bestimmt, die durch die Bestrahlung mit einer immer mit derselben Intensität brennenden Quarzquecksilberlampe zur Auslösung gelangten; an der Folie lagen in diesem Falle — 240 Volt. Darauf wurde einer der Kupferstäbe, welche die Potentialgefälldrähtchen trugen, mit einem Quadrantenpaare des Elektrometers in Verbindung gesetzt — der andere war ebenso wie das zweite Quadrantenpaar geerdet — und der Potentialabfall längs der Folie ermittelt, durch die währenddem verschiedene Ströme von gemessener Stärke flossen. Der zweite Beobachter stellte mittels des Pyrometers zugleich die jeweilige, zu einer bestimmten Stromstärke gehörende schwarze Temperatur fest. Aus Stromstärke und Potentialabfall konnte man einerseits den Wattverbrauch, andererseits den Widerstand berechnen.

Zwischen dem Wattverbrauch $e.i$ und der aus der schwarzen Temperatur und dem bekannten Reflexionsvermögen berechneten¹⁾ wahren absoluten Temperatur T besteht die Beziehung²⁾

$$\log e.i = m \cdot \log T + C,$$

wie sich aus dem Stefanschen Strahlungsgesetz mit geändertem Exponenten ableiten läßt, wo bei Körpern, deren optisches Absorptionsvermögen unter 1 liegt, stets $m > 4$ ist. Daß der Formel durch die beobachteten Werte gut genügt wird, zeigt Fig. 1, in der für die Platinfolie 1 in den Entgasungszuständen 1, 2 und 4, und für die Platinfolie 2

¹⁾ F. Henning, Grundlagen der Temperaturmessung. Braunschweig 1915.

²⁾ M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 301, 1910.

in den Zuständen I und IX die entsprechenden Werte eingetragen sind. Die Konstante m berechnet sich aus der nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Neigung der beiden Geraden zu $m = 4,28$ bei der Folie 1 und $m = 4,29$ bei der Folie 2, in Übereinstimmung mit

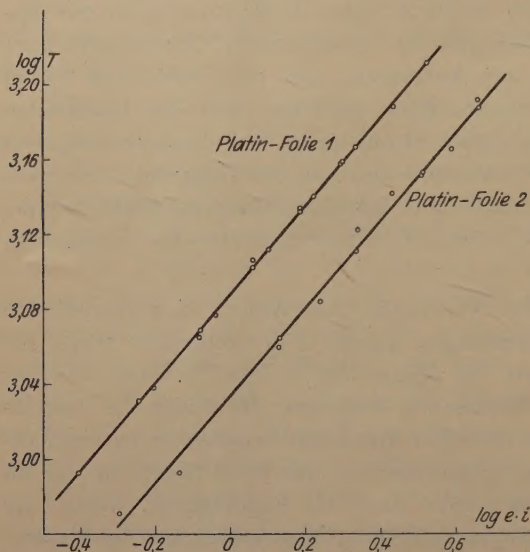


Fig. 1. $\log e.i = m \log T = C$.

Pirani¹⁾, der für Platin etwa 4,35 erhielt. Da sich die Punkte in beiden Fällen gut um die berechneten Geraden gruppieren, kann sich das der Berechnung der wahren aus der schwarzen Temperatur zugrunde gelegte²⁾ Absorptionsvermögen für die Platinfolie 1 in den Zuständen 1 bis 4, für die Platinfolie 2 in den Zuständen I und IX nicht geändert haben, was für spätere Betrachtungen wichtig ist. Durch diese beiden

Tabelle 1. Temperatur als Funktion des Wattverbrauches.

$e.i$ in Watt	Temperatur in Grad Celsius		$e.i$ in Watt	Temperatur in Grad Celsius	
	Folie 1	Folie 2		Folie 1	Folie 2
0,0316	—	—	1,000	948	804
0,0631	—	—	1,585	1087	926
0,1000	[441]	[357]	2,512	1241	1061
0,1585	[522]	[428]	3,162	1325	1136
0,2512	612	[508]	3,981	1413	1213
0,3981	712	[596]	5,012	1507	1295
0,6310	824	695	6,310	1606	—

¹⁾ A. a. O.

²⁾ F. Henning, Grundlagen der Temperaturmessung.

Der aus den Geraden entnommene Zusammenhang zwischen Wattverbrauch und wahrer Temperatur ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Werte unterhalb 600°, die durch Extrapolation erhalten wurden, sind nicht mehr ganz zuverlässig und daher eingeklammert; jedoch gehört zu demselben Wattverbrauch immer die gleiche Temperatur, da die Wärmeableitung durch die Zuleitungen, die sich nun bemerkbar machen dürfte, dieselbe bleibt.

Ist durch die noch anzugebende Behandlung der Folie eine Widerstandsänderung eingetreten, so ergibt eine bestimmte Glühstromstärke einen anderen Wattverbrauch und damit eine von der früheren verschiedene Temperatur. Um vergleichbare, bei derselben Temperatur gemessene Widerstandswerte zu haben, ist deshalb für jede Versuchsreihe der Zusammenhang zwischen $e.i$ und w in einer Kurve, deren Abszisse $\log(e.i)$ und deren Ordinate $\log w$ darstellt, eingetragen und daraus der zu einer Folge von festgelegten $e.i$ und damit zu bestimmten Temperaturen gehörende Widerstand w entnommen worden. Die Kurve $\log e.i / \log w$ ist nur schwach gekrümmt infolge der Zusammenhänge $\log e.i = m \cdot \log T + C$ und angenähert $w = C' \cdot T$, so daß angenähert gilt $\log e.i = M \cdot \log w + n$; sie ist deshalb für die Interpolation besser geeignet.

§ 4. Behandlung der Folien. Erfahrungsgemäß ist die von Platin im Vakuum abgegebene Gasmenge um so größer, je höher die Glühtemperatur gewählt wird¹⁾. Will man also den Einfluß der Entgasung auf den Widerstand möglichst rein herausarbeiten, so muß man die Folie möglichst kurze Zeit und bei hoher Temperatur entgasen,

Tabelle 2. Pt-Folie 1.

Vorbehandlung: Die im Anfangszustand 1 befindliche Folie wird 140 Minuten lang bei 1180° C in Wasserstoff von 740 mm Druck geglüht: Entgasungszustand 2.

Zwischen den Entgasungszuständen	Glühdauer in Minuten	Temperatur in Grad Celsius	Druck während der Entgasung in mm Hg
2 und 3	20	1240	$1 \cdot 10^{-8}$
3 " 4	20	1420	$3,5 \cdot 10^{-4}$
4 " 5	40	1420	—
5 " 6	40	1440	$1,7 \cdot 10^{-4}$
6 " 7	280	1440	$4,2 \cdot 10^{-5}$
7 " 8	780	1440	$2,1 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ Dies läßt sich auch aus der Zunahme des Wasserstoff-Absorptionsvermögens von Platin mit der Temperatur (A. Sieverts und E. Jurisch, Chem. Ber. **45**, 221, 1912) schließen. — Bei Tantal und Palladium, die bedeutend mehr Wasserstoff absorbieren als Platin und deren Absorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum besitzt, liegen die Verhältnisse komplizierter (A. Sieverts und E. Bergner, Chem. Ber. **44**, 2396, 1911).

nachdem man sie vorher durch längeres Glühen in Wasserstoff in eine durch Erhitzen allein nicht beeinflussbare Strukturform gebracht hat. Hieraus ergibt sich die in Tabelle 2 zusammengestellte Behandlung der Folie 1.

In Tabelle 3 wird eine Übersicht über die Behandlung der Folie 2 gegeben, bei welcher die durch Entgasen eingetretene Widerstandsänderung mittels elektrolytischer Wasserstoffbeladung rückgängig gemacht wurde.

Tabelle 3. Pt-Folie 2.

Vorbehandlung: Die im Anfangszustand befindliche Folie wird im Vakuum 720 Minuten bei 1150° C, dann 1200 Minuten bei 1430° C geglüht: Entgasungszustand I; darauf 48 Stdn. lang elektrolytisch mit Wasserstoff beladen: Zustand II.

Zwischen den Entgasungs- zuständen	Glühdauer in Minuten	Temperatur in Grad Celsius	Zwischen den Entgasungs- zuständen	Glühdauer in Minuten	Temperatur in Grad Celsius
II u. III	10	1170	VI u. VII	60	1430
III „ IV	20	1170	VII „ VIII	280	1560
IV „ V	40	1400	VIII „ IX	440	1560
V „ VI	300	1200			

Unter Glühdauer ist die Summe über die Einzelglühungen von je 10 sec zu verstehen. Die im Anfangszustand befindlichen Folien sind noch mit dem natürlichen, d. h. vom Herstellungsprozeß herrührenden Wasserstoff beladen und in keiner Weise vorbehandelt. Der bei der Folie 1 verwandte Wasserstoff ist mit dem Kippschen Apparat hergestellt und sorgfältig gereinigt und getrocknet. Für die elektrolytische Wasserstoffbeladung wurde der Schliff mit der angeklebten Folie von der Zelle entfernt und die Folie soeben in mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser eingetaucht; sie diente als Kathode, ein Platindraht als Anode; der Stromdurchgang dauerte 48 Stunden bei 0,005 Amp.

§ 5. Versuchsergebnisse. Bekanntlich befindet sich auf der Oberfläche eines Metalles eine nur verhältnismäßig schwer zu entfernende Gashaut, die nach der durch eine Reihe von Untersuchungen¹⁾ gestützten Theorie von Hallwachs den Austritt von lichtelektrisch ausgelösten Elektronen erschwert; daher ist deren Zahl bei einer ungeglühten Folie zunächst klein und wächst mit der Beseitigung der Oberflächenhaut durch vorsichtiges Glühen bis zu einem Maximum an. Wird, bei Platin durch heftigeres Glühen, auch die innere Gasbeladung vermindert, so nimmt der lichtelektrische Strom wieder ab.

¹⁾ Eine Übersicht in einer demnächst in der ZS. f. techn. Phys. erscheinenden Arbeit des Verf.

Wie vorausgesetzt ist, beeinflusst die Oberflächenhaut den Widerstand nicht meßbar, so daß er also beim Ansteigen der Lichtelektrizität, wenn vorzeitig geblüht wird, konstant bleiben muß. Die in Tabelle 4 dargestellte Versuchreihe veranschaulicht dies.

Tabelle 4.

Anstieg der lichtelektronischen Empfindlichkeit mit Bestrahlung der Oberflächenhaut bei konstant bleibendem Widerstand.

Zahl der vorherigen Glühungen, je 10 sec lang	Lichtelektrische α Skt.	Widerstand ω Skt.	Zahl der vorherigen Glühungen, je 10 sec lang	Lichtelektrische α Skt.	Widerstand ω Skt.
—	257	516,2	180	993	509,3
60	306	509,3	180	939	516,5
120	831	509,3	240	976	519,6

In ihr bedeutet ω das dem Widerstand bei 100°C proportionale Potentiometerverschiebung in Elektrometer-Skt.; α die dem lichtelektronischen Strom proportionale Ausladung des Elektrometers in Skt. Die Entgasungstemperatur betrug 100°C. Während der Messung der lichtelektronischen Emission blieb die Folie bei diesen wie auch bei den späteren Versuchen stets angeglüht.

Ein Einfluß der Oberflächenhaut auf den Widerstand ist erst bei hochfrequenten Strömen festzustellen, wenn der Skineffekt auftritt wie von Bailey¹⁾ beobachtet wurde.

Ist die Platinfolie (Pt-Folie 1 im Zustand 2) vor der Entgasung durch langes Glühen in Wasserstoff in eine gegen Temperaturänderungen genügend stabile Strukturform gebracht worden, so läßt sich an ihr die nach den obigen Überlegungen zu erwartende Zunahme des Widerstandes mit der Entgasung beobachten. Dies zeigt Tabelle 5.

Man erkennt eine dauernde Zunahme des Widerstandes vom Zustand 2 bis zum Zustand 5 der Folie. Die austretenden Gasmengen sind im Zustand 5 nur noch sehr klein (Tabelle 2). Glüht man jetzt in längeren Zeiten mit höherer Temperatur, so nimmt der Widerstand wieder etwas ab.

Auch die lichtelektronische Elektronenemission geht über ein Maximum²⁾, dieses liegt jedoch, wie nach dem oben Gesagten verständlich ist, ganz zu Beginn des Entgasungsprozesses, und hat mit dem Widerstandsmaximum offenbar nichts gemeinsam, denn während

¹⁾ A. Bailey, Phys. Rev. (2) 20, 164—165, 1925, Nr. 2.

²⁾ Eine ausführliche Untersuchung hierüber von M. Sauter und H. Simon, Ann. d. Phys. 65, 697, 1921.

Tabelle 5. Platinfolie 1.

Widerstand in Ω als Funktion der Temperatur und lichtelektrische Emission bei verschiedenen Entgasungszuständen.

Temperatur in Grad Celsius	Entgasungszustand							
	1	2	3	4	5	6	7	8
[441]	0,2589	0,2589	0,2638	0,2809	—	—	—	—
[522]	0,2934	0,2936	0,2988	0,3180	—	—	—	—
612	0,3287	0,3298	0,3348	0,3565	0,3685	0,3683	0,3614	0,3593
712	0,3651	0,3669	0,3719	0,3959	0,4089	0,4081	0,4011	0,3994
824	0,4029	0,4051	0,4100	0,4361	0,4500	0,4492	0,4426	0,4408
948	0,4406	0,4480	0,4487	0,4760	0,4916	0,4914	0,4848	0,4881
1087	0,4791	0,4817	0,4880	0,5159	0,5343	0,5336	0,5277	0,5249
1241	0,5181	0,5210	0,5272	0,5580	0,5776	0,5776	0,5720	0,5681
1325	—	—	—	0,5805	0,6003	0,6003	0,5943	0,5897
1413	—	—	—	0,6042	0,6240	0,6234	0,6174	0,6132
1507	—	—	—	0,6286	0,6474	0,6468	0,6412	0,6362
1606	—	—	—	0,6540	0,6711	0,6714	0,6653	0,6598
Lichtelektr. Strom n 10^{-12} Amp. . i	3,73	3,53	5,48	2,09	1,60	1,35	0,76	0,30

der Widerstand über seinen Höchstwert beim Entgasungszustand 5 läuft, nimmt die Zahl der lichtelektrischen Elektronen dauernd ab.

Die später erfolgende Abnahme des Widerstandes ist augenscheinlich durch Strukturänderungen bedingt. Dies läßt sich deut-

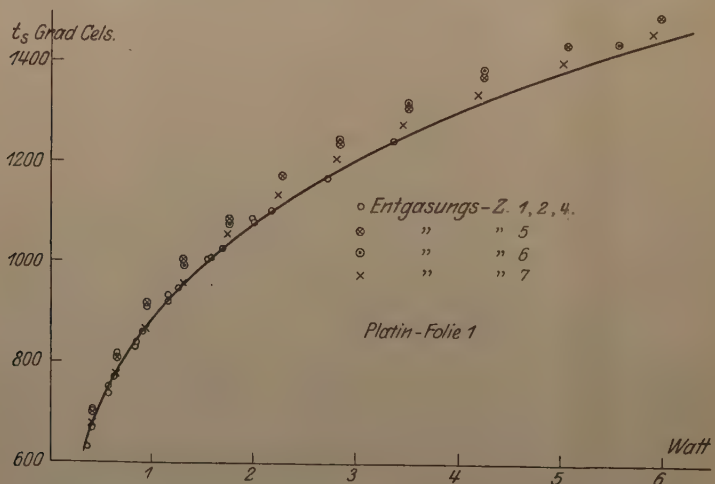


Fig. 2. Schwarze Temperatur als Funktion des Wattverbrauches bei verschiedenen Entgasungszuständen.

lich bei der Bestimmung der schwarzen Temperatur mit dem Pyrometer verfolgen. Fig. 2 gibt die bei den verschiedenen $e.i$ jeweils gemessenen schwarzen Temperaturen.

Man sieht, wie schon in Fig. 1, so auch hier, daß das optische Absorptionsvermögen (schwarze Temperatur) der Platinfolie und damit die Struktur während der Entgasungszustände 1, 2 und 4 dieselben blieben. *Die beträchtliche Widerstandszunahme bis zum Zustand 4 von maximal 8,5 Proz. ist also deutlich auf Entgasung zurückzuführen.* Im Zustand 5 und 6 hat das Absorptionsvermögen zugenommen, d. h. die Folie strahlt schwärzer und im Zustand 7 hat es sich wieder vermindert, die Folie nähert sich im Strahlungsvermögen wieder den Zuständen 1, 2 und 4. Demnach fällt das Widerstandsmaximum mit dem Strahlungsmaximum zusammen; es ist wohl in der Hauptsache durch Strukturänderung bedingt. Die kontinuierliche Abnahme der lichtelektrischen Emission aber wird weder durch Strukturänderungen herbeigeführt noch von ihnen wesentlich beeinflusst.

Der Unterschied der schwarzen und wahren Temperatur beträgt bei 1200° C etwa 97°, wenn man das im glatten Zustand 1 bis 4 gültige Absorptionsvermögen für Platin (im Roten) von 0,34 zugrunde legt. Ist die Folie durch die Entgasung in den rauen Zustand 5 übergeführt worden, so ist der Unterschied zwischen schwarzer und wahrer Temperatur nur noch 47° bei 1200° C, was einem Absorptionsvermögen von 0,60 entspricht, in Übereinstimmung mit Pirani, der für einen Platindraht 0,58 erhielt¹⁾. Bei einem anderen Platindraht fand Pirani einen größeren Unterschied zwischen schwarzer und wahrer Temperatur, entsprechend einem Absorptionsvermögen von 0,40; dieser Draht war offenbar besonders stark entgast, so daß er keine so raue Oberfläche mehr besaß.

Nachdem an Folien mit natürlicher Wasserstoffbeladung die Vergrößerung des Widerstandes mit der Entgasung festgestellt werden konnte, war anzunehmen, daß eine vorher entgaste und dann elektrolitisch mit Wasserstoff beladene Platinfolie eine Verminderung des Widerstandes erfährt. In Tabelle 6 sind die Meßresultate an einer solchen wiedergegeben.

Die nach dem Wiedereinsetzen der mit Wasserstoff beladenen Folie ins Vakuum aufgenommene Meßreihe II zeigt, daß in der Tat eine Widerstandsverminderung eingetreten ist, die jedoch schon während der Messungen infolge der Erhitzung der Folie verschwindet: Der Widerstand bei der Temperatur 695° erhöht sich durch das Glühen bei 800 bis 900° von 0,3653 Ω auf 0,3712 Ω . Schon zehn Minuten

¹⁾ Dieser und der folgende Wert sind unter Benutzung derselben Konstanten c nach der Beziehung $\frac{1}{T} - \frac{1}{S} = \frac{\lambda}{c} \cdot \lg \text{nat } A_\lambda$ aus den Angaben Piranis berechnet worden.

Tabelle 6. Platinfolie 2.

Widerstand in Ω als Funktion der Temperatur und lichtelektrische Emission bei verschiedenen Entgasungszuständen.

Temperatur in Grad Celsius	Ent- gasungs- zustand vor der H_2 -Be- ladung	Ent- gasungs- zustand nach der H_2 -Be- ladung	Ent- gasungs- zustand	Ent- gasungs- zustand	Ent- gasungs- zustand	Ent- gasungs- zustand	Ent- gasungs- zustand	Ent- gasungs- zustand	Ent- gasungs- zustand
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
—	0,2216	0,2187	—	—	—	—	—	—	—
—	0,2463	0,2427	0,2563	0,2553	0,2574	—	—	—	—
[428]	0,2738	0,2716	0,2862	0,2855	0,2881	—	—	—	—
[508]	0,3030	0,3020	0,3177	0,3163	0,3181	—	—	—	—
[596]	0,3339	0,3337	0,3501	0,3491	0,3490	0,3499	0,3496	0,3431	—
695	0,3664	0,3653	0,3835	0,3823	0,3816	0,3827	0,3819	0,3757	0,3651
804	0,3988	0,3979	0,4163	0,4159	0,4155	0,4161	0,4150	0,4087	0,3963
926	0,4315	0,4345	0,4498	0,4492	0,4506	0,4494	0,4490	0,4430	0,4280
1061	0,4658	Wider- stands- zunahme während d. Meßreihe	0,4835	0,4804	0,4837	0,4846	0,4848	0,4789	0,4617
1136	0,4846	—	—	—	—	0,5030	0,5028	0,4973	0,4797
1213	0,5040	—	—	—	—	0,5217	0,5205	0,5159	0,4984
1295	0,5238	—	—	—	—	—	—	—	0,5171
Lichtelektr. Strom in 10^{-12} Amp.	0,19	1,34	—	2,56	1,64	—	0,84	0,36	0,18

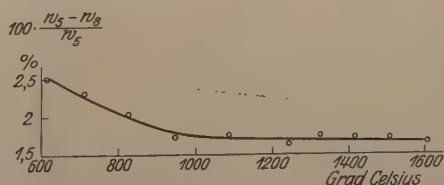
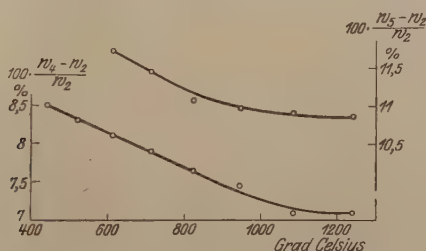
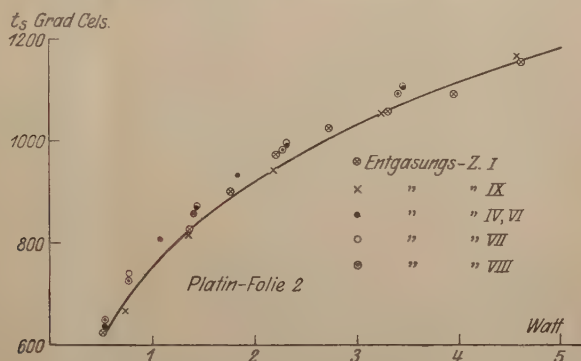
Glühdauer bei 1170° (Tabelle 3) bringt den Widerstand nahezu auf die maximal erreichte Höhe, auf der er sich bis zum Entgasungszustand VI hält, um dann bei heftigerem und längerem Glühen wieder abzunehmen.

Die Lichtelektrizität, die vor der Wasserstoffbeladung durch lang andauerndes Entgasen auf $0,19 \cdot 10^{-12}$ Amp. vermindert war, wächst an bis $2,56 \cdot 10^{-12}$ Amp. und verringert sich, während der Widerstand das Maximum durchläuft, wiederum kontinuierlich bis auf $0,18 \cdot 10^{-12}$ Amp.

Auch hier geht der Widerstandsänderung eine Strahlungsänderung parallel, wie man aus Fig. 3 ersieht. Allerdings wächst jetzt das Absorptionsvermögen sofort an: Schon die Werte des Entgasungszustandes IV sind höher gelegen als die von I; mit dem Überschreiten des Widerstandsmaximums verkleinert sich das Absorptionsvermögen, die Punkte VIII liegen der Ausgangskurve schon näher, die Punkte IX decken sich mit ihr.

§ 6. Die Art der Gaseinwirkung. Wie oben auseinander gesetzt wurde, ist die Widerstandsvergrößerung im Entgasungszustande 4 der Platinfolie 1 wohl sicher auf das Beseitigen des absorbierten Wasserstoffs zurückzuführen. Trägt man nun die prozentuale Zunahme des Widerstandes bei den verschiedenen Temperaturen,

bezogen auf den bezüglich der Struktur stabilen Zustand 2 in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die in Fig. 4 dargestellte Kurve; sie ist in einem Temperaturbereich von 600° auffallend linear und nähert sich schließlich konstanten Werten; d. h. der den Widerstand vermindernde Einfluß des absorbierten Wasserstoffs



verkleinert sich mit zunehmender Temperatur und ist bei höheren Temperaturen konstant. Die aus den entsprechenden Werten der Tabelle 5 berechnete Kurve für den Entgasungszustand 5 hat einen ähnlichen Verlauf (Fig. 4).

Ebenso nähert sich auch die in Fig. 5 wiedergegebene Kurve der im Zustand 8 einsetzenden Widerstandsabnahme einem konstanten Wert.

Wie man aus den Kurven ersieht, beträgt die Vergrößerung des Widerstandes im Zustande 4 8,5 Proz., die höchste beobachtete Widerstandszunahme 11,7 Proz., die Widerstandsabnahme 2,5 Proz.

Eine weitere Gesetzmäßigkeit in der Gaseinwirkung läßt sich aufdecken, wenn man die in Fig. 6 gezeichneten Kurven des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Gleichung

$$w = w_{800} [1 + \alpha (t - 800) + \beta (t - 800)^2]$$

darstellt, die in ähnlicher Form für die Beziehung Widerstand–Temperatur häufig benutzt wird. Die als „berechnet“ eingetragenen Punkte

sind mittels der Konstanten α und β erhalten, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungspunkten zwischen 700 und 1300° bestimmt wurden.

Für den Entgasungszustand 4 ist die Widerstandskurve in Fig. 6 nicht eingezeichnet, weil sie nahe mit der für den Zustand 8 zusammenfällt.

Die Kurven lassen ferner erkennen, daß man die Widerstandsänderung nicht als additive Größe zum ursprünglichen Widerstand hinzunehmen kann, denn die absolute

Widerstandszunahme wächst deutlich mit der

Temperatur. Eine Zusammen-

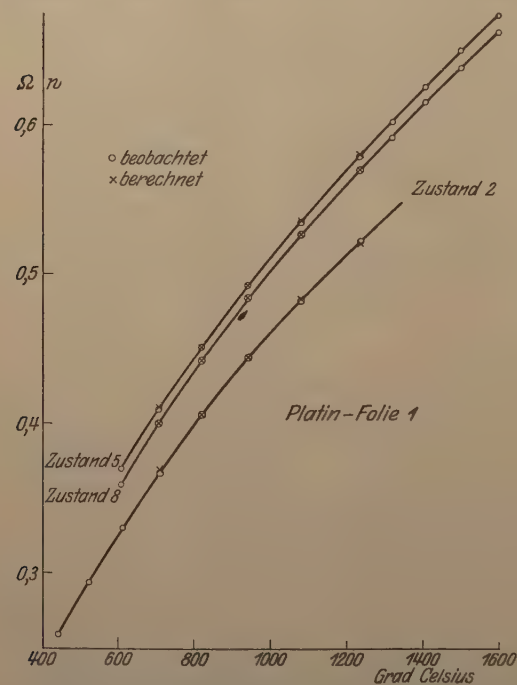


Fig. 6. Widerstand als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Entgasungszuständen.

menstellung der Konstanten α und β findet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7.

Entgasungszustand	1	2	4	5	8
$\alpha \cdot 10^4$	8,17	8,16	7,93	7,98	8,25
$-\beta \cdot 10^7$	2,675	2,728	2,575	2,488	2,734

α nimmt vom Zustand 2 an mit der Entgasung zunächst ab, und nachdem das Widerstandsmaximum überschritten ist, wieder zu. Dasselbe

ist bei dem Absolutwert von β der Fall. Während jedoch der größte Unterschied der α -Werte nur 4 Proz. beträgt, ändert sich β um 10 Proz.; β wird also besonders durch die Entgasung bzw. Strukturänderung beeinflusst.

§ 7. Deutung der Versuchsergebnisse. Erhitzt man eine noch nicht vorbehandelte Platinfolie in einer Gasatmosphäre, so nimmt ihr Kaltwiderstand zunächst ab, durchläuft ein Minimum, und steigt beim Erhitzen auf höhere Temperatur (bei Gold 600°) und längerem Glühen wieder an. Diese Beobachtungen sind von F. Credner¹⁾ an Metalldrähten gemacht worden, können aber auf Platinfolien ohne weiteres übertragen werden, wie Vorversuche bestätigten. Nach Tammann²⁾ ist die Widerstandsabnahme durch eine Umorientierung der gerichteten Lamellen der harten Folie zu erklären, die sich durch Rekristallisation in eine Reihe ungeordneter Kristallite umwandeln; da ihr Leitvermögen senkrecht zur Längsachse größer ist als in Richtung der Achse, nimmt der Widerstand hierdurch ab. Bei höherer Temperatur wächst er wieder an infolge der groben Rekristallisation, bei der nach Tammann durch die kontrahierende Kraft der Oberflächenspannung³⁾ zwischen den Kristalliten Lücken entstehen, die von Credner auch beobachtet wurden.

Glüht man jetzt eine durch starkes Erhitzen in Wasserstoff so vorbereitete Folie im Vakuum, so kann bei einer Glühdauer, die kurz gegen die zuerst angewendete ist, eine Änderung der Struktur nicht mehr stattfinden; die nun auftretende Widerstandszunahme von 8,5 Proz. ist also auf die Verminderung der Zahl dissoziierter Elektronen im Raumgitter, welche durch die Entgasung eingetreten ist, zurückzuführen. Bei noch höherer Temperatur und noch längerem Glühen werden die Kristallite (möglicherweise durch die aus den Spalten entweichenden Gasteilchen) auseinandergetrieben, so daß die Folie ein rauhes Aussehen annimmt und schwärzer strahlt. Die jetzt beobachtete Widerstandserhöhung von weiteren 3,2 Proz. könnte hierauf zurückgeführt werden. Sind auf diese Weise die Lücken zwischen den Kristalliten gasfrei geworden, so legen diese sich bei weiterem starken Glühen enger aneinander, der Widerstand nimmt wieder ab, und die Folie strahlt weniger schwarz.

¹⁾ F. Credner, ZS. f. phys. Chem. 82, 457, 1913.

²⁾ G. Tammann, a. a. O., S. 125.

³⁾ Das Entstehen der Lücken könnte auch dadurch erklärt werden, daß die in den Spalten zwischen den Kristalliten sitzenden Gasteilchen, die bei höherer Temperatur unter einem beträchtlichen Drucke stehen, infolge der umgebenden Gasatmosphäre nicht entweichen können und deshalb die Kristallite auseinanderreiben.

Wird eine so vorbehandelte Folie elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, so dringt das Gas nur schwer in das Raumgitter ein, dagegen kann es sich in den Spalten zwischen den Kristalliten festsetzen. Die lichtelektrische Empfindlichkeit muß also anwachsen, aber nicht auf die gleiche Höhe wie zu Anfang. Wird diese Folie geglüht, so steigt ihr durch die Aufnahme des Wasserstoffs ins Raumgitter verkleinerter Widerstand schnell an, das Gas entweicht aus den Spalten und treibt sie auseinander, so daß die Folie schon nach den ersten heftigen Glühungen schwärzer strahlt. Die Lichtelektrizität kann dabei noch verhältnismäßig hoch sein, da sie eine Oberflächenwirkung darstellt. Auch hier schließen sich bei längerem Glühen die Lücken der entgasten Folie, der Widerstand und das optische Absorptionsvermögen nehmen ab. Der letzte Versuch zeigt, daß die Widerstandsverminderung bei den späteren Glühungen nicht darauf zurückzuführen ist, daß sich hierbei große Kristallite ausbilden, denn das hätte schon bei dem tagelangen heftigen Erhitzen vor dem Beladen mit Wasserstoff geschehen müssen.

Das Verhalten von Platin bzgl. der Widerstandsänderung beim Entgasen ist insofern eigenartig, als sich das Leitvermögen bei Tantal und Palladium durch Wasserstoffabsorption verringert. Doch diese Erscheinung läßt sich in folgender Weise deuten. Bei Palladium nimmt die Dichte durch Wasserstoffaufnahme erst stark, dann allmählich ab¹⁾; das Volumen vergrößert sich offenbar dadurch, daß das Gas heftig in die Spalte, zwischen die Kristallite eindringt und sie auseinandertreibt, was verständlich ist, wenn man bedenkt, daß Pd das 800fache (Ta das 740fache) seines Volumens absorbiert²⁾. Bei Ta steigt der Widerstand durch Wasserstoffaufnahme ebenfalls an, doch durch Glühen im Vakuum läßt sich diese Änderung nicht mehr rückgängig machen³⁾, obwohl das Gas zum größten Teil wieder abgegeben wird. Der Tantaldraht behält also die gelockerte Struktur bei, die er bei der Gasbeladung annahm; erst sehr starkes Glühen setzt den Widerstand wieder etwas herab.

Die bisher festgestellte Einwirkung der Wasserstoffabsorption auf den Widerstand von Pd und Ta war also wohl eine indirekte, sie betraf in der Hauptsache nur die durch Strukturänderung veranlaßte Herabsetzung des Leitvermögens. Dagegen dürfte die von M. v. Pirani

¹⁾ Quantitative Angaben bei G. Wolf, ZS. f. phys. Chem. 87, 575, 1914.

²⁾ G. Wolf empfiehlt, die Oberfläche des Drahtes durch öftere Okklusion zu lockern, damit der Draht möglichst viel H₂ okkludiert.

³⁾ M. v. Pirani, ZS. f. Elektrochem. 11, 555, 1905.

und A. R. Meyer¹⁾ beobachtete Verminderung des Widerstandes bei Platin- und Nickeldrähten²⁾ durch Glühen im Wasserstoffstrom, die von ihnen durch Anreicherung von Verunreinigungen in den untersuchten Drähten gedeutet werden, wohl eher durch die infolge der Wasserstoffabsorption bedingte Vergrößerung der Zahl freier Elektronen ihre Erklärung finden. Wie diese Vermehrung der dissoziierten Elektronen zustande kommt, bedarf noch der Untersuchung, möglicherweise dadurch, daß die absorbierten Wasserstoffteilchen als positive Ionen³⁾ im Metall vorhanden sind und als solche die Anziehungskräfte zwischen den äußeren Elektronen der Metallatome und dem Atomrest verringern. So ist vielleicht auch die von Siebel⁴⁾ untersuchte Vergrößerung des Widerstandes von Kohlefäden durch Gasabsorption dadurch zu deuten, daß die absorbierten Gasteilchen in diesem Falle nicht als Ionen, sondern in Form von Molekülen in der Kohle enthalten sind und dadurch nur hindernd auf den Elektrizitäts-transport einwirken.

Berechnete man die prozentuale Zunahme des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen durch Entgasung, so ergab sich, daß sie nach höheren Temperaturen zu kleiner wurde und bei etwa 1000° C einen konstanten Wert annahm. Demnach fällt die Vergrößerung der Zahl dissoziierter Elektronen durch die Wasserstoffbeladung bei weniger hohen Temperaturen stärker ins Gewicht als bei hohen Temperaturen, bei denen schon durch die Umsetzung der thermischen Energie der Metallatome in Elektronenenergie genügend Elektronen frei gemacht werden.

An die vorliegenden Versuche, welche den Einfluß der Entgasung auf den Widerstand bei höheren Temperaturen zum Gegenstand haben, soll sich eine Untersuchung über die Gaseinwirkung auf den Widerstand bei tiefsten Temperaturen anschließen.

§ 8. Zusammenfassung. 1. Es wird die Änderung des Widerstandes bei 400 bis 1600° C von im Vakuum geglühten Platinfolien untersucht unter Ausschaltung bzw. Beachtung der beim Glühen auftretenden Strukturänderung durch vorheriges lang andauerndes Erhitzen der Folie in Wasserstoff und durch Beobachtung des Strahlungsvermögens und der lichtelektrischen Empfindlichkeit während der einzelnen Entgasungszustände.

¹⁾ M. v. Pirani u. A. R. Meyer, ebenda 16, 444, 1910.

²⁾ Pt und Ni absorbieren Wasserstoff viel weniger heftig und nur das ein- bis zweifache ihres Volumens.

³⁾ A. Winkelmann, Ann. d. Phys. (4) 8, 388, 1902.

⁴⁾ K. Siebel, ZS. f. Phys. 14, 288, 1921.

2. Der Widerstand nimmt mit der Entgasung zu, überschreitet ein Maximum und vermindert sich wieder. 8,5 Proz. der Zunahme sind auf Entgasung zurückzuführen, 3,2 Proz. möglicherweise auf Strukturänderung, die spätere Verminderung um 2,5 Proz. sicher auf Strukturänderung. Das Strahlungsvermögen bleibt zunächst konstant, vergrößert sich dann etwas und verringert sich wieder mit Überschreiten des Widerstandshöchstwertes. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt während der Widerstandserhöhung und -verringerung kontinuierlich ab, sie wird nur durch Entgasung, nicht durch Strukturänderung beeinflusst.

3. Eine durch langes Glühen im Vakuum entgaste Folie wird elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, wodurch sich der Widerstand verkleinert. Beim Entgasen zeigen sich dieselben Änderungen des Widerstandes, des Strahlungsvermögens und der lichtelektrischen Empfindlichkeit wie bei der ersten Folie, nur werden die einzelnen Zustände wegen des geringen Gasgehaltes schneller durchlaufen.

4. Die prozentuale Widerstandszunahme bei verschiedenen Temperaturen verringert sich fast linear mit ansteigender Temperatur und wird von etwa 1000° an konstant. Stellt man die Widerstandskurven in Abhängigkeit von der Temperatur durch eine quadratische Funktion dar, so nimmt der Koeffizient α des linearen Gliedes bei der Zunahme des Widerstandes ein wenig ab, bei der späteren Abnahme etwas zu. Der negative Koeffizient des quadratischen Gliedes β ändert sich stärker, sein Absolutwert verkleinert sich mit dem Anwachsen und vergrößert sich mit dem späteren Abnehmen des Widerstandes.

5. Die Beobachtungen werden gedeutet durch eine direkte und eine indirekte Gaswirkung; das Entfernen der in das Raumgitter eingedrungenen Gasteilchen bewirkt eine Verringerung des Leitvermögens, da die Zahl der dissoziierten Elektronen hierdurch abnimmt, das spätere Beseitigen des in den Lücken zwischen den Kristalliten sitzenden Wasserstoffs hat eine Verkleinerung des Widerstandes zur Folge, weil sich nun die Kristallite enger aneinanderlagern können. Auch zum Teil sich widersprechende Ergebnisse anderer Beobachter bezüglich der Gaseinwirkung auf den Widerstand lassen sich unter diesem Gesichtspunkte zusammenfassen.

Breslau, Phys.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.

Die Wellenlänge gestreuter Röntgenstrahlen.

Von **Helmuth Kulenkampff** in München.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Nach Beobachtungen von A. H. Compton¹⁾ wird — im Gegensatz zur klassischen Theorie — bei der Streuung von Röntgenstrahlen ihre Wellenlänge geändert. Compton maß das Spektrum einer Mo-Antikathode, einmal direkt, sodann in der Weise, daß die Strahlen zunächst auf Graphit trafen und erst die von hier unter rechtem Winkel gestreuten auf den Spektrometerkristall fielen. Im zweiten Fall war gegenüber dem ersten das gesamte Spektrum um den Betrag von 22 X.-E. nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Die theoretische Deutung dieses Befundes, wie sie Compton — und unabhängig von ihm auch Debye²⁾ — entwickelt hat, beruht auf der Vorstellung, daß der primäre Röntgenstrahl, wenn er an einem Atomelektron „gestreut“, d. h. unter einem Winkel Θ aus seiner geraden Bahn abgelenkt wird, auf dieses einen Stoß ausübt. Energie- und Impulsgleichung reichen aus, um den Vorgang vollständig zu berechnen; dem Energieverlust des Röntgenstrahls entspricht eine Zunahme seiner Wellenlänge vom Betrag

$$\Delta\lambda = 2 \frac{h}{m \cdot c} \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \quad \left(\frac{h}{m \cdot c} = 24,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm} \right).$$

Es ergibt sich nun neben anderen die Frage, auf die l. c. auch Debye hinweist, ob auch bei der Reflexion von Röntgenstrahlen an einem Kristall eine Änderung der Wellenlänge eintritt. Eine solche wäre zu vermuten, da ja nach den üblichen Vorstellungen der Reflexion ebenfalls ein Vorgang der Streuung zugrunde liegt. Andererseits scheint aber die Gültigkeit der Braggschen Reflexionsbedingung der Annahme einer Wellenlängenänderung zu widersprechen; die geringen Abweichungen von dieser Bedingung, wie sie neuerdings Hjalmar exakt festgelegt hat, haben jedenfalls eine ganz andere Ursache. Es ist jedoch zu beachten, daß a priori durchaus die Möglichkeit besteht, daß zwar bei der Reflexion die Wellenlänge geändert wird, die geometrischen Verhältnisse des Strahlverlaufes aber durch die Braggsche Bedingung richtig dargestellt werden.

¹⁾ A. H. Compton, Bull. of the Nat. Research Council **4**, Okt. 1922, und Phil. Mag., Juni 1923.

²⁾ P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

Es ist also nötig, die Frage experimentell zu entscheiden, eine Aufgabe, die sich sehr exakt nach einer einfachen Methode ausführen läßt. Diese beruht auf dem folgenden Gedankengang: Wir betrachten eine Strahlung von der Frequenz ν , welche um ein Geringes größer sei als die Frequenz ν_A der K -Absorptionsgrenze eines bestimmten Filtermaterials. Dann wird diese Strahlung in dem Filter selektiv sehr stark absorbiert werden, da ihre Quantenenergie $h \cdot \nu$ ausreicht, um die K -Ionisationsarbeit zu leisten. Richten wir es nun so ein, daß diese Strahlung unter einem großen Winkel an einem Kristall reflektiert wird, so wird, wenn eine Frequenzänderung eintritt, und wenn im übrigen die Verhältnisse passend gewählt sind, im reflektierten Strahl die Frequenz unter dem Wert ν_A liegen. Lassen wir also den betrachteten Strahl erst jetzt, nach der Reflexion, das Filter durchsetzen, so müßte er nur wenig geschwächt hindurchgehen, und man müßte einen Primärstrahl entsprechend größerer Frequenz wählen, um auch im reflektierten noch ein $\nu > \nu_A$ zu erhalten.

Die praktische Ausführung gestaltet sich danach am einfachsten so, daß man die Lage der Absorptionsgrenze im kontinuierlichen Spektrum bestimmt, einmal, wenn das Filter im Strahlengang sich vor dem Kristall, sodann, wenn es sich hinter dem Kristall befindet. Es ist dann lediglich zu prüfen, ob die Grenze in beiden Fällen am gleichen Ort liegt, und ich halte es für einen wesentlichen Vorteil der geschilderten Methode, daß diese Prüfung unabhängig von jeder Winkelmessung und Justierung ist; denn es ist nur nötig, das Filter in die eine oder die andere Stellung zu bringen, ohne sonst irgend etwas am Entladungsrohr und Spektrometer zu ändern. Dabei ist gleichgültig, was auch immer am Kristall vor sich gehen mag; es kommt allein darauf an, daß zu dem einfallenden Strahl ein reflektierter Strahl überhaupt vorhanden ist. Durch die selektive Filterung wird dann direkt die Quantenenergie $h \cdot \nu$ an den beiden verschiedenen Stellen im Verlaufe dieses Strahles verglichen. Eine Messung der Wellenlänge dagegen wäre nur durch nochmalige Kristallreflexion möglich, würde also Einflüssen unterliegen, welche erst geprüft werden sollen.

Zu beachten ist, daß nicht nur nach einer einfachen Verschiebung der Grenze zu suchen ist, sondern nach einer Duplizität. Das Atom-elektron erhält bei dem Prozeß der Streuung eine Energie, welche ihm (bei Strahlen mittlerer Härte) eine Geschwindigkeit von einigen Hundert Volt erteilt. Elektronen, deren Bindungsenergie größer ist, können dadurch nicht abgelöst werden; in dem Falle also, daß die Streuung an einem solchen Elektron stattfindet, tritt die Masse des

ganzen Atoms an Stelle der Masse des Elektrons, womit die Wellenlängenänderung unmeßbar klein wird. Es ist also neben der möglicherweise geänderten Wellenlänge auch die ursprüngliche zu erwarten¹⁾.

Die bisher in der Literatur vorliegenden Absorptionsmessungen gestatten aus verschiedenen Gründen nicht, die aufgeworfene Frage zu entscheiden. Ich habe deshalb eine Reihe besonderer Messungen unter geeigneten Bedingungen ausgeführt. Als Filter wurden dabei bisher Fe, Ni und Zn benutzt, als Kristall meist Kalkspat und in einigen Fällen Steinsalz. Das kontinuierliche Spektrum wurde in der Umgebung des *K*-Absorptionssprunges photographiert, und zwar, um große Winkel zu bekommen, in zweiter oder dritter Ordnung. Die Winkel Θ (zwischen Primär- und reflektiertem Strahl) sind hier von der Größe 50 bis 100°, und die etwaigen Wellenlängenänderungen liegen zwischen 9 und 26 X.-E.; bei den Dimensionen meiner Apparatur würden dem Abstände auf der photographischen Platte von 1 bis 5 mm entsprechen. Die Energie, die nach der Theorie auf das Atomelektron übertragen werden sollte, variiert entsprechend zwischen 65 und 150 Volt; sie reicht also aus, um in beiden Kristallen für mehr als die Hälfte der Elektronen die Bindungsenergie zu überwinden.

Auf sämtlichen Aufnahmen nun liegt die Grenze exakt an der gleichen Stelle bei beiden Filterstellungen, und es ist keine Spur einer Duplizität zu erkennen, wenn das Filter sich hinter dem Kristall befindet. Daraus folgt, daß die Energie $h \cdot \nu$ bzw. die Wellenlänge der Strahlung bei der Reflexion am Kristall nicht geändert wird.

Es wird nötig sein, den von Compton untersuchten Fall der gewöhnlichen, diffusen Zerstreuung nach dieser Methode nachzuprüfen. Diese Messung gestaltet sich etwas schwieriger, aber ich hoffe, sie in kurzer Zeit ausführen zu können. Ferner sollen auch die bisherigen Beobachtungen ergänzt und möglichst noch auf andere Kristalle und härtere Strahlen ausgedehnt werden. Vorerst besteht kein Grund, an der Richtigkeit des Comptonschen Resultates zu zweifeln, und wir müssen aus dem bisher festgestellten den Schluß ziehen, daß der diffusen Streuung ein anderer Vorgang zugrunde liegt als derjenigen, welche zur Interferenz führt.

München, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, den 18. August 1923.

¹⁾ Daß bei der Reflexion alle Elektronen und nicht etwa nur die fest gebundenen beteiligt sind, geht aus Messungen von W. L. Bragg, W. James und H. Bosanquet (Phil. Mag., März und Juli 1921) hervor.

Der positive Krater.

Von **E. Podszus** in Friedrichshagen bei Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. August 1923.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ sind einige Messungen am positiven Krater von Homogenkohlen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß die Temperatur des positiven Kraters nicht die „Siedetemperatur“ der Kohle bei dem entsprechenden Drucke darstellt, sondern einem Gleichgewichtszustand entspricht. Es war dort auch bereits eine Erklärung für diese annähernde Konstanz der Flächenhelle trotz stark wechselnder Bedingungen in Stromstärke, Abkühlung usw. gegeben, die hauptsächlich darin zu suchen ist, daß sowohl die Ausdehnung der Bogenentladung als auch die Kratergröße in hohem Maße nicht nur von der Stromstärke, sondern auch von den äußeren Bedingungen abhängt, und zwar findet bei Abkühlung eine Verkleinerung der Kraterfläche unter gleichzeitiger Erhöhung des Anodenfalls statt, wodurch der nötige Zuwachs an Anodenenergie aufgebracht wird, der mehr als ausreicht, um den lokalen Verlust zu decken. Bei Wärmezufuhr liegen die Verhältnisse entsprechend umgekehrt.

Von anderer Seite²⁾ (Mathiessen und Patzelt, Günther-Schulze) sind dann ähnliche Verhältnisse gefunden worden, insbesondere auch die Zunahme der Flächenhelle mit der Stromstärke. Ferner ist auch für den negativen Krater von Günther-Schulze die Abhängigkeit der Flächenhelle sowie der Ausdehnung von der Beheizung festgestellt worden³⁾. Es ist aus der Zunahme der Flächenhelle mit der Stromstärke geschlossen worden, daß man durch Steigerung derselben schließlich den Siedepunkt der Kohle erreichen könnte. Dieses scheint aber nicht möglich zu sein, trotzdem nur verhältnismäßig geringe Erhöhung der Temperatur erforderlich ist, da mit der mit steigender Stromstärke immer stärkeren Beheizung der Elektrode und der Entladung eine immer größere Ausbreitung derselben erfolgt. Es wurde daher durch besondere Mittel eine weitere Steigerung erzwungen, die in der früheren Mitteilung nur angedeutet wurde, jetzt aber ausführlicher beschrieben werden soll; desgleichen sollen einige Versuchsdaten ergänzt werden. Da der Bogen bei Homogenkohlen nicht zum ruhigen Brennen gebracht werden kann, so wurde er durch

¹⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 284—293, 1919.

²⁾ Mathiessen, Der Lichtbogen, 1921; Patzelt, ZS. f. techn. Phys. **4**, 66—72, 1923.

³⁾ A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 71—73, 1922.

ein longitudinales magnetisches Feld eingezwängt, das so angeordnet wurde, daß es nach Möglichkeit den Bogen nur umhüllte. Es wurde bei den horizontal einander genau gegenüber gestellten Homogenkohlen durch passend übergezogene Eisenrohre erzeugt, die durch Solenoide magnetisch erregt wurden. Es erwies sich dabei besonders auf der positiven Kohle notwendig, die Eisenrohre zu kühlen, da man sie sonst nicht nahe genug an den Bogen bringen konnte. Dieses wurde zum Teil dadurch bewirkt, daß auf der positiven Seite das Solenoid von einem wassergekühlten Kupferrohr, das der Bogenstrom durchfloß, gebildet wurde. In anderen Fällen wurde eine direkte Kühlung angebracht. Der Magnetstrom der negativen Kohle lag im Nebenschluß oder wurde auch durch eine besondere Stromquelle gespeist. Förderlich für die Ruhe ist, besonders bei hohen Stromstärken, wie auch sonst, eine hohe Gesamtspannung, d. h. genügender Vorschaltwiderstand. Ein genaues Zentrieren der Elektroden und das Einhalten günstigster Entfernungen war notwendig, besonders in den Gebieten, die als unruhig gelten, wo auch hier der gewöhnliche Bogen in den zischenden überspringt. Die Beruhigung, die man damit erreicht, ist recht beträchtlich. So wurde z. B. ein Bogen zwischen Homogenkohlen bei 220 Volt Gesamtspannung und 150 Amp. Stromstärke zwischen wagerecht stehenden Homogenkohlen bei 150 bis 160 Volt Bogenspannung und 7 bis 8 cm Bogenlänge brennend erhalten. Das magnetische Feld erzeugt eine starke Blaswirkung von der negativen Kohle zur positiven, so daß die positive Flamme auf eine längere Strecke die Elektrode rings umhüllt. Der Bogen befindet sich wenigstens in seinen äußeren Partien, in schneller Rotation, die die Wirkung der Strömungen aufhebt. Sie geht so weit, daß bei größeren Entfernungen und stärkeren Feldern sich der Krater ringförmig ausbildet, oder vielmehr in der Mitte eine dunklere Stelle aufweist. Wird das Feld mehr zentral angeordnet, indem man z. B. die negative Elektrode mit einem Eisenkern versieht, so findet ein langsames Rotieren des negativen Kraters auf dem Ende der negativen Kohle statt. Bemerkenswert ist, daß bereits über die Kohlen gezogene Eisenrohre auch ohne direkte magnetische Erregung durch Solenoide eine beträchtliche Beruhigung auf die Krater und das Umherwandern der Entladung ausüben, wenn die Stromstärken nicht zu gering sind.

Die Wirkung des Feldes auf die Charakteristik des Bogens äußert sich so, als ob eine Verringerung des Querschnitts der zur Verfügung stehenden Strombahn eintritt. So steigt beim gewöhnlichen Bogen bei gleichem Vorschaltwiderstand und gleicher Entfernung der

Elektroden mit steigender Magnetisierung bei abnehmender Stromstärke die Bogenspannung an. Beim zischenden Bogen bleibt zunächst die Spannung auch ziemlich konstant, während die Stromstärke abnimmt. Für die erste der im folgenden angegebenen Versuchsreihen stand leider nur eine Gleichstromquelle mit einer Gesamtspannung von 85 Volt zur Verfügung. Benutzt waren Homogenkohlen Marke Siemens A, positive Kohle 8 mm, negative 6 mm. Beide trugen wassergekühlte Eisenrohre von 2 mm Wandstärke und 60 bzw. 80 mm Länge, die mit 160 Windungen umwickelt waren. In der folgenden Tabelle 1 bezeichnet V die Spannung, A die Amperezahl des Bogenstroms, e die Entfernung der Elektroden in Millimetern und A_1 die Amperezahl des Magnetisierungsstroms.

Tabelle 1.

e	V	A	A_1	e	V	A	A_1
3	52	7,2	0	5	55	32,7	ohne Eisenrohr
	54	7,0	1.		53	37	0
	54	6,9	3		53	37	1
	55	6,0	6		52	36	3
	60,5	4,5	9		53	33,6	6

Bei einer anderen Versuchsreihe stand eine Stromquelle von 220 Volt zur Verfügung. Angewandt wurde eine positive Kohle von 25 mm und eine negative von 14 mm Durchmesser. Beide trugen Eisenrohre von 10 cm Länge und $2\frac{1}{2}$ mm Wandstärke, die durch 800 Amperewindungen magnetisiert wurden.

Tabelle 2.

e	V	A	e	V	A
7	72	20	17	74	30
	65	30		66	45
	64	40		66	85
	62	78		70	100
				88	130

Unter Anwendung dieser magnetischen Beruhigung wurden auch Messungen der Flächenhelligkeit an Homogenkohlen Siemens A unter Druck gemacht. Ohne Beruhigung erlosch der an Homogenkohlen sehr unruhig brennende Bogen bereits bei einer Elektrodenentfernung von 1 mm bei 2 Atm. Druck in Stickstoff. Dagegen wurden mit der Beruhigung auch bei Homogenkohlen Bogen bis zu 1 cm Länge bei 8 Atm. Druck brennend erhalten. Als Messungsmethode wurde die gleiche wie früher angewandt, nur wurde noch zwischen Kohle und

Spektralphotometer ein Spiegel geschaltet. Bei diesen Messungen störte sehr die Absorption durch Dämpfe und Gase. In reinem Stickstoff trat infolge des Cyanzerfalls in der Bogenzone eine so starke Rußbildung bei höheren Drucken auf, daß eine brauchbare Messung mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht möglich war. Nur durch Zufuhr von etwas Sauerstoff konnte eine Messung ermöglicht werden. Aber auch da trat bei höheren Drucken, besonders bei größeren Sauerstoffmengen eine starke NO_2 -Bildung auf. Der Absorption wurde so Rechnung getragen, daß zunächst bei Atmosphärendruck gemessen wurde, dann der Kessel unter Druck gesetzt wurde. Nach der Messung wurde das Gas bis auf Atmosphärendruck abgelassen und erneut schnell gemessen. Es ist dann anzunehmen, daß sich die Absorption entsprechend der Druckabnahme vermindert hat. Durch Vergleich mit dem Ausgangswert wurde der Grad der Absorption bestimmt.

Angewandt wurde eine positive Homogenkohle von 24 mm, eine negative verkupferte von 10 mm. Bei einer Bogenlänge von 10 mm wurden gefunden .

V	A	Druck in Atm.
32	48	1
72	42	4,6

Die Helligkeit war bezogen auf die normale Helligkeit des positiven Kraters = 1, bei

2,2	Atm.	1,29	fach
2,7	"	1,88	"
2,82	"	2,02	"
4,6	"	3,48	"

Diese Werte liegen ungefähr im weiteren Verlauf der Kurve, die Lummer¹⁾ für Reinkohlen bei Unterdrucken angegeben hat. Wenn man die Werte mit den von H. Cohn²⁾ gemessenen vergleicht, so findet man diese nicht unwesentlich kleiner. Etwas größere Werte als Cohn findet Mathiessen³⁾, der für 5 Atm. und 10 Amp. Stromstärke 1,6 fache Helligkeit angibt, während Cohn 1,3 fache findet. Beide haben als positive Kohlen Dochkohlen verwandt. In Anbetracht der schwierigen Verhältnisse ist eine weitgehende Übereinstimmung nicht zu erwarten. Die Abweichung des hier angegebenen Wertes erklärt sich jedoch vermutlich im wesentlichen aus der erheblich

¹⁾ Marx, Handbuch, 3. Bd., S. 443.

²⁾ ZS. f. Phys. 3, 143, 1920.

³⁾ Lichtbogen, S. 92.

höheren Stromstärke, die angewandt wurde, und nicht durch die Verwendung verschiedener Kohlen. Schon bei 1 Atm. Druck wurde bereits eine Steigerung der Flächenhelle mit der Stromstärke bis zum $1\frac{1}{2}$ fachen gefunden. Wenn man aber als eine der wesentlichen Ursachen dieser Steigerung die zunehmende Temperatur der Gasentladung ansehen muß, so muß dieser Einfluß sich bei höheren Drucken wegen der größeren Dichte immer stärker bemerkbar machen, und eine immer weiter steigende Zunahme der Flächenhelle mit der Stromstärke ist zu erwarten. Aus denselben Gründen wird auch die Stabilisierung einen um so größeren Einfluß auf die Temperatur ausüben, je höher der Druck wird. Daher scheint die Vermutung von Mathiessen¹⁾, daß man bei 10 Atm. Druck und 150 Amp. keine erhebliche Steigerung der Flächenhelle erzielen kann, noch nicht erwiesen zu sein.

Bei diesen Druckversuchen mußten die Kohlen genau zentriert werden, da sonst die positive Kohle vollständig einseitig abbrannte, was auf eine starke Zusammendrängung der Strombahn hinweist. Der Krater hatte ein grundverschiedenes Aussehen. Bei richtiger Stellung der Kohlen brannte bei 50 Amp. Stromstärke und 5 Atm. Druck ein halbkugelförmiger tiefer Krater aus, der mit einer glänzenden Schicht von Graphit überzogen war, die so aussah, als ob sie aus einem Schmelzfluß erstarrt war, am Rande sah es nach Tropfenbildung aus.

Leider konnten diese Verhältnisse mit der vorhandenen Apparatur nicht weiter untersucht werden. Es war deshalb ein großer Druckkessel mit den nötigen Vorrichtungen entworfen und angefertigt. Aus äußeren Gründen konnten aber die Messungen noch nicht weiter geführt werden.

Für die Beurteilung der Entladungsvorgänge ist die Kenntnis der Größe der Stromeintrittsstelle, der eigentlichen Kratergröße, von Wert, da sie Rückschlüsse auf den Querschnitt der eigentlichen Bogenentladung in freier Atmosphäre gestattet. Da die Kratergröße von den Heizungsbedingungen an der Elektrode abhängt, so ist sie bei besser leitenden Elektroden (Metallen) im allgemeinen kleiner als der Querschnitt der Strombahn. Bei der Kohle liegen die Verhältnisse so, daß nur eine geringe Verkleinerung bei normalen Bedingungen vorhanden ist, d. h. in Gasen, die nicht eine abnorm hohe Wärmeleitfähigkeit, wie Wasserstoff, besitzen. Die Messung der eigentlichen Kraterfläche stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, weil

¹⁾ Elektrot. ZS. **37**, 576, 1916.

der Bogen sich ständig in Bewegung befindet und immer neue Stellen anbeißt. Daher ist unter gewöhnlichen Bedingungen die Kraterfläche besonders bei Homogenkohlen durchaus nicht gleich hell. Man ist bei der Messung der hellsten Stelle auch nicht einmal ganz sicher, daß an dieser Stelle dauernd die volle Entladung eintritt, sondern es ist möglich, daß diese Stelle besonders gut durch die umliegenden Stellen beheizt wird, und hier außerdem besonders oft die Entladung ansetzt. Es war daher zu erwarten, daß man mit Hilfe der magnetischen Beruhigung konstantere Verhältnisse erhalten würde. Infolge der Rotation der äußeren umherirrenden Partien des Bogens bildet sich eine ziemlich scharf umgrenzte Partie des Bogens aus, die die Hauptentladung trägt und einen ruhig stehenden, fast kreisrunden Fleck auf der Elektrode zeichnet, der auf dem übrigen, schwächer leuchtenden Felde sich deutlich abzeichnet. Die Helligkeit war ziemlich gleichmäßig und betrug noch in der Nähe des Randes dieser Fläche ($\frac{1}{5}$ Durchmesser) 86 Proz. derjenigen der Mitte.

Die Kratergröße ist bei dieser Anordnung etwas von der Entfernung abhängig, aber erst bei größeren Entfernungen, bei denen, wie oben auseinandergesetzt ist, der Krater unscharf und ungleich wird, ist eine die Messungsfehler erheblich übersteigende Zunahme zu beobachten. Der Einfluß der Wärmeableitung ist der stärkere. Der Krater wurde auf der Platte eines photographischen Apparates abgebildet oder auf der mit Millimeterpapier bezogenen Mattscheibe derselben, und entweder photographiert oder objektiv beobachtet und gemessen. Die direkte Beobachtung schien genauere Werte zu geben, da die Kratergrenze schärfer zu beobachten war.

Tabelle 3. (Kraterfläche in Quadratmillimeter.)

Stromstärke	Kohle: 20 mm Beobachtung: S. A. okul.	25 mm S. A. okul.	25 mm S. A. phot.	35 mm K. A. phot.
20	—	15,5	—	—
30	—	—	35	37
35	—	34,5	—	—
48	50	—	—	—
50	—	—	—	51,5
60	—	62	—	—
65	62	—	—	—
70	—	—	64	—
85	—	82	—	—
90	—	—	—	94
107	—	—	135	—
130	—	—	—	129

Es ergibt sich, daß die Fläche fast direkt proportional mit der Stromstärke wächst, und bei kleineren Stromstärken wirkt die relativ

stärkere Kühlung durch die Randflächen auf eine Verkleinerung hin. Die Kraterfläche entspricht daher ungefähr der Gleichung $F = 1,01 \cdot i \cdot \text{mm}^2$. Dieses proportionale Ansteigen des Querschnittes mit der Stromstärke scheint ein allgemeines Gesetz für den ganzen Bogen zu sein, wenn auch der Faktor je nach den Heiz- und Ableitungsbedingungen wechselt. Dieser Faktor wird sehr viel kleiner in der Nähe und an der Kathode selbst. Messungen der Kratergröße liegen bisher nur wenige vor, die außerdem erhebliche Abweichungen aufweisen. Diese sind einmal auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen, dann aber ist wohl auch ein Unterschied zwischen der Kraterfläche und der Stromeintrittsstelle zu machen. Erstere ist etwas größer, da besonders bei Unruhe des Bogens größere Partien beheizt werden.

Die Tabelle von Nerz¹⁾ gibt eine starke Abhängigkeit von der Stromstärke, z. B. bei

20 A	0,33 Amp./mm ²
60	0,52 „
120	0,26 „

Chillas²⁾ findet 0,69 Amp./mm bei 150 Amp., Mathiessen³⁾ 0,32 Amp./mm² bei 30 Amp. Die Werte differieren erheblich. Für den negativen Krater liegen ähnliche Verhältnisse vor, doch auch hier differieren die absoluten Werte erheblich. So fand Beck⁴⁾ bei

A	mm ²	A	mm ²	A	mm ²
75	1,7	120	2,48	150	3,2
100	2,05	135	2,95	180	3,3

oder $F = 0,021 i \text{ mm}^2$, während Reich⁵⁾ findet r (Radius) $= 0,01 + 0,09 i$. Eine neuere sehr genaue Messung von Günther-Schulze⁶⁾, die für den negativen Krater dieselben früher für den positiven angegebenen Gesetzmäßigkeiten findet, gibt für die Fläche an $F = 0,213 i \text{ mm}^2$. Auch hier findet eine Ausdehnung durch Erwärmung statt.

Wir sehen hier also eine vollständige Parallelität im Verhalten der beiden Krater einer normalen Bogenentladung, nur daß der positive Krater in gesetzmäßiger Weise größer ist als der negative. Dieses

¹⁾ Nerz, Scheinwerfer und Fernbeleuchtung.

²⁾ Electr. Engin. **12**, 358.

³⁾ Lichtbogen 1921.

⁴⁾ Elektrot. ZS. **42**, 1921, 1. Septemberheft.

⁵⁾ Phys. ZS. **7**, 73, 1906.

⁶⁾ ZS. f. Phys. **11**, 71—73, 1922.

gilt auch für Metalle, solange der Druck groß genug ist, daß die normale Bogenform bestehen bleibt, und sich an der Anode keine Glimmentladung ausbilden kann. Eine Abweichung dürfte sich höchstens bei Gasen zeigen, die für langsame Elektronen starke elastische Reflexionen zeigen.

Wie schon in der früheren Arbeit angegeben war, ist also die Kratergröße auch bei gleichbleibendem Druck keine Konstante des Materials, sondern im wesentlichen durch die Abkühlungsbedingungen bestimmt. Bei stärker werdender Abkühlung zieht er sich immer weiter zusammen, so daß er auch bei hohen Stromstärken an wasserdurchflossenen Kupferkanälen nahezu punktförmig zusammenschrumpft und fast zu verschwinden scheint. Dabei ist aber auch im Falle stärkster Kühlung seine Temperatur infolge des steigenden Anodenfalls außerordentlich hoch, höher als im normalen Falle. Damit im Einklang ist es auch, daß eine Erwärmung der Kathode eine viel stärkere Ausbreitung des Kathodenflecks bedingt als beim positiven Krater. Eine der Ursachen ist darin zu sehen, daß der Querschnitt der Entladung bei höheren Drucken vielmehr der positiven Kraterfläche vergleichbar ist als an der Kathode, die sich bei Reinkohlen wenig davon unterscheidet, falls nicht für besonders starke Kühlung gesorgt wird.

Nach allem diesen scheint auch für die positive Elektrode das Zustandekommen oder vielmehr der Eintritt der Entladung bei höheren Drucken und in Gasen, die bei höheren Drucken keine besonders starke elastische Reflexion dieser Elektronen zeigen, an hohe Temperatur der Eintrittsstelle gebunden zu sein. Es scheint dieses auf die isolierende adsorbierte Gasschicht an der Elektrode zurückzuführen zu sein, die unmittelbar die Elektrode zunächst monomolekular bedeckt, aber auch das Dichtegleichgewicht benachbarter Schichten noch beeinflussen muß, die nur bei hoher Temperatur durchbrochen werden können.

Im weiteren beschäftigte sich die Untersuchung mit der Steigerung der Flächenhelligkeit mit der Stromstärke. Sie war zu erwarten, wenn die Kratertemperatur noch nicht den Siedepunkt der Kohle erreicht hat, weil mit zunehmender Stromstärke die Einstrahlung aus dem Bogen, besonders aus der Anodenschicht, wächst und die Abkühlung der Elektrode geringer ist. Der dadurch bedingten stärkeren Energiezufuhr an die Grenzfläche wirkt das Sinken des Anodenfalls und die stärkere Ausbreitung der Entladung entgegen. Daß trotzdem die Temperatur der Kraterfläche in den mittleren Partien nicht höher ist, hat seinen Grund darin, daß dort einmal die Stromdichte etwas

geringer ist und dann darin, daß der wesentliche Ausgleich durch die Strahlung des Bogens bedingt ist. Man sollte ferner erwarten, daß die Flächenhelligkeit von der spezifischen Belastung abhängt, und zwar dann, wenn die Kraterfläche größer als die Stirnfläche der Elektrode geworden ist und sich über den Mantel ausbreiten muß. Aber auch hier konnte innerhalb der Fehlergrenzen kein sicher nachweisbarer Einfluß gefunden werden, denn der geringe Einfluß der Krümmung der seitlichen Stromlinien wird aufgehoben durch die Wirkung der geringeren Wärmeableitung und der durch die Krümmung bedingten stärkeren Ausstrahlung und Ableitung nach außen. Zur Entscheidung der Frage, ob durch Stromüberlastung der Siedepunkt erreicht werden kann, wurde noch ein weiterer Versuch mit Kohlen von einem Wolframzusatz von 6 bis 12 Proz. gemacht.

Sofern irgend eine Löslichkeit des Wolframs in der hochoerhitzten Kohle vorhanden ist, was wohl anzunehmen ist, da Wolfram bei hohen Temperaturen Kohle stark löst und auch die Kohle gut benetzt, muß durch die Aufnahme der Siedepunkt herabgesetzt werden. Es ist ferner anzunehmen, daß durch diese Aufnahme die Strahlungsfähigkeit der Kohle nicht erheblich verändert wird. Ist dann die Konstanz der Flächenhelle durch das Sieden der Kohle bestimmt, so müßte man bei einer solchen Kohle mit Wolframzusatz eine Steigerung der Flächenhelle über die Normale mit zunehmender Belastung erreichen. Man erhält aber nur geringere Flächenhelligkeiten, offenbar infolge kleineren Anodenfalls, und erst durch zwangsweise Zusammendrängung der Stromlinien konnte näherungsweise dieselbe Helle erreicht werden.

Auch unter Anwendung der magnetischen Beruhigung konnte die Flächenhelle nicht stetig weiter gesteigert werden, sie strebte vielmehr einem Grenzzustande zu, der aber noch nicht dem Siedepunkte der Kohle bei Atmosphärendruck entspricht, wenn er ihm auch nahekommt. Erst die Anordnung der Messungen der Tabelle B. 1), durch die eine zwangsläufige Zusammendrängung der Stromlinien bewirkt wurde, ergibt eine weitere Steigerung. Wie vorhin gezeigt wurde, breitet sich die Stromentladung mit erheblicher Kraft mit steigender Stromstärke aus, so daß sie sogar in das Innere eines Kohlerohrs, das die positive Elektrode bildet, eindringt. Zu diesem Zweck wurde ein Kohlerohr von 11 mm Durchmesser und 1 mm Wandstärke im Innern mit einem passenden Kohlestab gefüllt, der zurückgezogen werden konnte, und als Anode verwandt. Von 100 Amp. an begann nach der Zurückziehung des Stabes um wenige Millimeter die Ent-

1) l. c., S. 287, 88.

ladung auch in das Innere des Rohres einzudringen. Die Helligkeit stieg etwas, da die Strahlung schwärzer wurde.

Bei dünneren Kohlen breitete sich die Entladung, sobald die Kraterfläche größer als die Stirnfläche der Entladung ist, nicht nur von der Luftbewegung getrieben, sondern zwangsläufig so weit über die Seitenfläche aus, bis die der Stromstärke entsprechende Kraterfläche erreicht ist. Daher wurde, um eine stärkere spezifische Belastung zu erreichen, durch folgende Anordnung diese Ausbreitung zurückgedrängt. Die Anode wurde an ihrem Ende mit einem gerade mit dem Ende abschließenden ringförmigen Kanal in einem Abstand von weniger als 1 mm umgeben. In dem einen Fall wurde der Kanal durch ein dünnwandiges, isoliert angeordnetes Kohlerohr gebildet. Das Bild der an der Anode ansetzenden Entladung war ein durchaus anderes, da die Entladung nicht in den schmalen Gasring eindringen konnte. An der Anode setzte bei genügender Belastung eine rapide Verdampfung ein. Die verdampfende Kohle setzte sich sofort an der Innenseite des langsamer abbrennenden Schutzrohres ab und bildete eine Brücke, worauf die Erscheinung sofort aufhörte, da sich die Entladung ausbreiten konnte und wieder der normale, um ein Vielfaches langsamere Abbrand erfolgte. Um eine Zerstäubung kann es sich dabei nicht handeln, da der Punkt, bei dem die rapide Verdampfung einsetzt, ein ganz bestimmter ist. Eine Zerstäubung müßte kontinuierlich zunehmen. Um eine genauere Dauerbeobachtung vornehmen zu können, wurde das Kohleschutzrohr durch einen wasserdurchströmten Kupferringkanal ersetzt, der die Anode in einer Entfernung von 0,9 mm umgab. Die Elektrode schloß mit der Mündung des Kanals ab. Um die Brückenbildung zwischen Anode und dem isolierten Kanal durch Abstäuben von Kohleteilchen zu verhindern, wurde ein Stickstoffstrom geblasen, so daß die Anode in Stickstoff brannte. Bei genügender Belastung bildete sich dicht vor der schnell verdampfenden Elektrode eine besondere grünlich leuchtende Schicht, die offenbar aus reinem Kohlenstoff bestand, der heftig von der Anode fortströmte. Die Kohle brannte nicht in der gewöhnlichen Form ab mit einem Krater, sondern mit einer Spitze in der Mitte, etwa nach Fig. 1. Das deutet darauf hin, daß an den Rändern eine höhere Belastung stattfindet, und also auch höhere Stromdichte. Befindet sich die Kohle mehr als 0,5 mm aus der Stirnfläche des Kühlers, so verschwindet allmählich die Erscheinung. Ebenso ist ein zu weites Hineinziehen nicht förderlich, weil der Blasestrom dann stärkere Wirbel in den Bogen führt. Durch Steigerung der

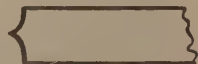


Fig. 1.

Stromstärke konnte man auch mit dieser Anordnung nicht über die angegebene Flächenhelle hinauskommen.

Man wird die erreichte Temperatur also für die Siede-(Sublimations-)temperatur der Kohle bei Atmosphärendruck ansehen müssen. Daher bedürfen auch die Berechnungen der Sublimationswärme¹⁾, die aus den bisherigen Daten gewonnen wurden, einer Korrektion.

Zusammenfassung.

Es wird das Verhalten eines Bogens an Reinkohlen unter dem Einfluß einer longitudinalen magnetischen Beruhigung, die Messung der Flächenhelle von Reinkohlen unter Druck mit magnetischer Beruhigung, die Messung der positiven Kratergröße sowie die Bestimmung des Siedepunkts der Kohle bei Atmosphärendruck mit Hilfe einer Anordnung, die die Ausbreitung der Entladung mit der Stromstärke verhindert, beschrieben.

Ein großer Teil der hier angegebenen Messungen wurde im Phys.-Chem. Laboratorium der Firma Siemens u. Halske ausgeführt. Ich genüge hiermit der Pflicht des Dankes für die Überlassung der Mittel und des Raumes.

Friedrichshagen bei Berlin, August 1923.

¹⁾ H. Cohn, l. c.; Fajans, ZS. f. Phys. 1, 100—118, 1920.

Einige Bemerkungen über die Messungen von Resonanz- und Ionisationsspannungen.

Von N. Seménoff in Petrograd.

(Eingegangen am 24. August 1923.)

Alle Bestimmungen der Ionisations- oder Resonanzspannungen sind auf der Annahme begründet, daß die durch ein Netz durchgedungenen Elektronen einen Energiezuwachs bekommen haben, der, in Volt gemessen, der Spannungsdifferenz zwischen dem Aussender der Ionen und dem Netz gleich ist. Indessen ist diese Behauptung im allgemeinen unzulässig, weil das Potential des Feldes in den Maschen des Netzes keineswegs mit derjenigen der das Netz bildenden Drähte zusammenfällt. Solche Felder wurden vom Verfasser, gemeinschaftlich mit A. Walther, mittels der Glühsonde ausgemessen¹⁾, nämlich die Fälle von Drahtgittern zwischen ebenen Elektroden. Da man im Falle eines Netzes ein fast identisches Feld bekommt, kann man die in der zitierten Arbeit gegebenen Resultate dazu gebrauchen, die Größenordnung der möglichen Fehler zu schätzen, die bei Messungen von Ionisationsspannungen begangen werden konnten. In der Fig. 5 der zitierten Arbeit ist das Feld für den Fall gegeben, wo zwischen der oberen Platte und dem Gitter eine Spannungsdifferenz angelegt ist, welche die von der Platte kommenden Elektronen beschleunigt, zwischen der unteren Platte und dem Gitter eine solche, welche die Elektronen verzögert. Eine ähnliche Anordnung finden wir in der Methode von Lenard. Die Spannungsdifferenz zwischen der oberen Platte und dem Netz beträgt 190 Volt. Es wird gewöhnlich angenommen, daß der Energiezuwachs der durch die Maschen des Netzes hindurchgeflogenen Elektronen denselben Wert haben müsse. Indessen bekommen diejenigen Elektronen, deren Bahn durch die Mitte der Maschen führt, als Energiezuwachs bloß 125 Volt, da sie keine von den Niveauflächen schneiden, welche den Draht unmittelbar umschließen. Je näher aber ein Elektron zum Draht kommt, um so größer ist sein Energiezuwachs, wenn es das Netz erreicht hat. In den reellen Bedingungen der Messungen, wo die mittlere Weglänge des Elektrons groß ist im Verhältnis zur Breite der Maschen, ist es jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß ein Zusammenstoß unmittelbar am Draht stattfindet. Er wird

¹⁾ N. Seménoff und A. Walther, ZS. f. Phys. 17, 67—72, 1923.

vielmehr etwas unter dem Gitter eintreten. Dann wird aber das Elektron schon wieder die geschlossenen Niveauflächen passiert haben, und deshalb im Augenblick, wo es zusammenstößt, ungefähr dieselbe Energie besitzen wie die Elektronen, die durch die Mitte der Maschen hindurchgefliegen sind. Nur bei großer Dichte des Gases könnte eine Ionisation unmittelbar an dem Drahte stattfinden.

Nach diesen Ausführungen glaube ich, daß die nach der Methode von Lenard oder Goucher vorgenommenen Messungen der Ionisationsspannungen mit einem systematischen Fehler behaftet sind, der bei verschiedenen Beobachtern verschieden sein konnte und durch die Lage der Elektroden und die Form des Netzes bestimmt wird. Gewiß beträgt er nicht 30 Proz. wie in unserem Beispiel, da die in Wirklichkeit angewandten Netze bedeutend dichter sind, aber wenn er selbst 2 bis 3 Proz. ausmacht, kann er bei der Genauigkeit der heutigen Messungen von bedeutender Wichtigkeit sein.

Bei Messungen der Ionisationsspannungen nach der Methode von Franck und Knipping¹⁾ begegnen wir einem Felde, das dem in der Fig. 4 der oben zitierten Arbeit angeführten ähnlich ist. Hier ist die Spannungsdifferenz zwischen der oberen Platte und dem Gitter 190 Volt, die untere Platte liegt an demselben Potential wie das Gitter (bei Franck und Knipping ist statt dessen zwischen der unteren Platte und dem Gitter eine kleine entgegenwirkende Spannungsdifferenz angelegt). In diesem Falle besitzen beinahe alle durch die Maschen des Gitters durchgedrungenen Elektronen eine Energie von 165 Volt (statt 190 Volt); nur diejenigen, die dicht am Draht vorbeifliegen, bekommen einen größeren Energiezuwachs, den sie aber wie im vorigen Falle wieder schnell verlieren. Obgleich zwischen dem Gitter und der unteren Platte keine Spannungsdifferenz angelegt ist, ist hier doch ein Feld vorhanden, das aus dem oberen Teil des Kondensators durchdringt. Dieses Feld beschleunigt weiter die hindurchgekommenen Elektronen, so daß ihr Energiezuwachs dicht an der unteren Platte 190 Volt erreicht²⁾. In dem Falle jedoch, wo, wie bei Franck und Knipping³⁾, zwischen der unteren Platte und dem Gitter eine kleine entgegenwirkende Spannungsdifferenz ΔV angelegt ist, wird das Feld im unteren Kondensator verkleinert, und die maximale Energie, die

¹⁾ ZS. f. Phys. 1, 320, 1920.

²⁾ Ich habe mehrmals beobachtet, daß bei Messungen in dichten Gasen oder Dämpfen, bei derselben Lage der Elektroden wie in der Fig. 4, das Leuchten zuerst an den Drähten und an der unteren Platte erscheint und sie mit einer dünnen Schicht überzieht. Diese Erscheinung wird leicht durch das Aussehen des Feldes erklärt und kann als guter Beweis der obigen Betrachtungen dienen.

³⁾ ZS. f. Phys. 1, 320, 1920.

die Elektronen bekommen, beträgt nicht mehr 190, sondern 190- ΔV Volt. Vielleicht läßt sich dadurch die Diskrepanz¹⁾ erklären, die zwischen der von Franck gemessenen und der aus optischen Daten berechneten Resonanzspannung des Heliums herrscht und einige Zehntel Volt erreicht. Im Experiment von Franck konnte ΔV gerade diesen Wert erreichen.

Um die Fehler, die bei Messungen der kritischen (Resonanz- und Ionisations-) Potentiale begangen werden könnten, zahlenmäßig zu beurteilen, müssen die Felder von Netzen ausgemessen werden. Eine solche Untersuchung ist augenblicklich im Gange und wird bald veröffentlicht werden. Die Resultate weisen darauf hin, daß diese Fehler, bei den gewöhnlich gebrauchten Netzen einige Zehntel Volt betragen können. Die Größe der Fehler wird nicht nur durch die Form des Netzes und die Lage der Elektroden, sondern auch durch die angelegte Spannungsdifferenz bedingt. Deshalb kann zum Beispiel auch die Differenz zwischen den kritischen Potentialen des Heliums mit einem Fehler behaftet sein.

Demnächst beabsichtigen wir die Felder von Netzen in verdünnten Gasen in Gegenwart der sich bei Ionisation bildenden Raumladungen auszumessen, um herauszufinden, in welchem Maße vorhandene Ionen das Feld deformieren.

Zum Schluß möchte ich noch auf die Möglichkeit hinweisen, wie man die kritischen Potentiale analog der Methode von Lenard, aber überhaupt ohne Verwendung von Netzen bestimmen kann. In der Tat dient in allen solchen Methoden das Netz nur dazu, um ein Feld zu erhalten, das die Elektronen zuerst beschleunigt und dann verzögert. Aus der Fig. 4 der oben zitierten Arbeit ist ersichtlich, daß, wenn Elektronen von den einzelnen Drähten des Gitters ausgesandt werden und sich zur unteren Platte bewegen, sie zuerst beschleunigt werden, bis sie auf die gestrichelt aufgetragene Niveaufläche ($V = 19$) gelangen; weiterhin werden sie verzögert. Die gestrichelt aufgetragene Niveaufläche vertritt hier das übliche Netz. Das Potential der Niveaufläche kann hier verändert werden, indem man das Potential der oberen Platte verändert.

Einige Schwierigkeiten bietet der Umstand, daß über dem Netz ein intensives Feld vorhanden ist, in dem die von den Drähten ausgesandten Elektronen auch Ionen bilden können. Um diesen Umstand zu beseitigen, genügt es, statt der oberen Platte eine Elektrode zu nehmen, die wie die Niveaufläche $V = 20$ geformt ist, und sie

¹⁾ ZS. f. Phys. 2, 155, 1920.

dort einzustellen, wo diese Niveaufläche früher gelegen war. Dann bleibt das Feld unter dem Netze dasselbe wie früher. Zwischen der neuen Elektrode und dem Gitter wird aber jetzt eine Spannungsdifferenz vorhanden sein, die diejenige zwischen dem Gitter und der gestrichelten Niveaufläche bloß um 1 Volt übertrifft. Ich glaube, daß diese 1 Volt betragende Differenz bei geringen Dichten der Gase oder Dämpfe kaum ein Hindernis für die Anwendung der Methode ergeben wird. Es muß endlich noch erwähnt werden, daß man die Niveaufläche $V = 20$ Volt überhaupt nicht streng zu kopieren braucht. Es genügt eine einigermaßen ähnliche Elektrode zu nehmen und das resultierende Feld auszumessen. Für die Gültigkeit der Methode ist ja nur eine Bedingung unentbehrlich: es muß eine sich schneidende Niveaufläche existieren, deren Potential im Verhältnis zum Gitter genau bekannt ist.

Petrograd, Phys.-Tech. Röntgeninstitut, Juli 1923.

Über Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in einem strömenden Gase.

Von G. Hertz in Eindhoven (Holland).

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1923.)

Im folgenden soll etwas eingehender über die Versuche über Trennung von Gasgemischen durch einen stationären Diffusionsvorgang in einem strömenden Gase berichtet werden, über welche das Wesentlichste bereits auf der Naturforscherversammlung in Leipzig mitgeteilt worden ist¹⁾. Dort sind auch bereits die beiden Spezialfälle behandelt worden, welche sich beide haben experimentell realisieren und zur Trennung von Gasgemischen benutzen lassen. In beiden Fällen handelt es sich um Diffusion in einem mit konstanter Geschwindigkeit strömenden Hilfsgase, dessen Strömungsrichtung im folgenden die Richtung der negativen X-Achse sei. Ist v die Geschwindigkeit des Hilfsgases, ρ die Dichte des diffundierenden Gases und δ seine Diffusionskonstante, so muß ρ der Differentialgleichung genügen:

$$\Delta \rho = -\frac{v}{\delta} \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Schreiben wir für $x = 0$ $\rho = \rho_0$, und für $x = \infty$ $\rho = 0$ vor, so erhalten wir als ersten Fall den der Diffusion gegen den Gasstrom. Als Lösung ergibt sich:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{v}{\delta} x}.$$

Die Dichte des gegen den Strom diffundierenden Gases nimmt also nach einer Exponentialfunktion ab, deren Abfall durch das Verhältnis der Stromgeschwindigkeit zur Diffusionskonstante bestimmt ist. Läßt man nun ein Gemisch von zwei Gasen gegen den Strom diffundieren, deren Partialdrucke für $x = 0$ ρ_0 bzw. ρ'_0 sind, so ergibt sich für das Verhältnis ihrer Partialdrucke als Funktion des Ortes die Gleichung:

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{\rho_0}{\rho'_0} e^{-vx \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta'} \right)}.$$

Will man diese Erscheinung zur Trennung eines Gemisches benutzen, so muß man an einer bestimmten Stelle, etwa bei $x = l$, das

¹⁾ G. Hertz, Phys. ZS. **23**, 433, 1922. Wenig später hat unabhängig hiervon F. Fischer ein ähnliches Verfahren zur Verbesserung des Wirkungsgrades bei der Trennung von Gemischen durch Diffusion durch eine Tonzelle mitgeteilt. ZS. f. angew. Chem. **36**, 44, 1923.

dort vorhandene Gasgemisch abpumpen. Die Grenzbedingungen werden dann: Für $x = 0$ $q = q_0$, für $x = l$ $q = 0$. Als Lösung ergibt sich dann:

$$q = C \left(e^{-\frac{v x}{\delta}} - e^{-\frac{v l}{\delta}} \right),$$

wobei C eine Konstante ist. Ist $e^{-\frac{v l}{\delta}}$, wie es bei der praktischen Anwendung ist, klein gegen l , so ist C annähernd gleich q_0 . Für die Stromdichte des diffundierenden Gases, also die Menge, welche in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes gegen den Strom an diffundiert, ergibt sich dann $i = v q_0 e^{-\frac{v l}{\delta}}$. Läßt man ein Gemisch von zwei Gasen diffundieren, welche bei $x = 0$ die Dichten q_0 und q'_0 haben, so ist das Verhältnis der von den beiden Gasen in der Zeiteinheit gegen den Strom diffundierenden Mengen gleich

$$\frac{i}{i'} = \frac{q_0}{q'_0} e^{-v l \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta'} \right)}.$$

Die Größe $e^{-v l \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta'} \right)}$ gibt also den Grad der Entmischung an, der bei einem solchen Diffusionsprozeß erreicht wird. Umgekehrt ist durch die Diffusionskonstanten der zu trennenden Gase und durch den Grad der Entmischung, den man zu erreichen wünscht, das Produkt $v l$ bestimmt. Um gleichzeitig eine möglichst große Ausbeute zu erreichen, wird man entsprechend der Gleichung für die Stromdichte v möglichst groß und dementsprechend l klein machen.

Der zweite Fall, dessen praktische Durchführung sich als brauchbar erwiesen hat, ist der folgende: Der Strom des Hilfgases habe wieder die konstante Geschwindigkeit v und die Richtung der negativen X -Achse. In diesen Strom lasse ich nun an einem Punkte das andere Gas eintreten. Dieses andere Gas wird dann von dem Strom mitgeführt werden und sich gleichzeitig durch Diffusion nach allen Seiten ausbreiten. Die sich dann ergebende räumliche Verteilung des diffundierenden Gases erhalten wir durch Integration der Differentialgleichung $\Delta q = -\frac{v}{\delta} \frac{\partial q}{\partial x}$ mit der Grenzbedingung, daß im Unendlichen die Dichte des diffundierenden Gases verschwinden muß. Wählen wir den Punkt, an welchem das Gas in den Strom eintritt, als Ursprung des Koordinatensystems, und nennen wir den Radiusvektor r , so erhalten wir für diesen Fall die Lösung:

$$q = \frac{C}{r} e^{-\frac{v}{\delta} \frac{r+x}{2}},$$

¹⁾ Vgl. die oben zitierte Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift.

wo C eine Konstante ist. Der Faktor C/r entspricht der Diffusion im ruhenden Medium, die infolge der Strömung hinzutretende Exponentialfunktion ist von derselben Art wie im ersten Fall, nur tritt hier $r + \frac{x}{2}$ an Stelle von x . Führt man also ein Gasgemisch in den Strom ein, so tritt auch hier eine Entmischung ein. Im übrigen gelten hier ähnliche Überlegungen wie im zuerst besprochenen Fall, insbesondere ist es auch hier zweckmäßig, die Stromgeschwindigkeit groß und die geometrischen Abmessungen klein zu wählen, um möglichst große Ausbeute zu erzielen.

Die obigen Überlegungen haben sich durch das Experiment in vollem Maße bestätigen lassen. Zur praktischen Ausführung der Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in einem strömenden Hilfsgas ist es vor allem nötig, ein Hilfsgas zu benutzen, welches sich auf einfache Weise von den diffundierenden Gasen trennen läßt. In einfacher Weise läßt sich das durch Verwendung eines Dampfes als Hilfsgas erreichen, welchen man nach Durchlaufen der Stelle, an welcher die Diffusion stattfindet, wieder kondensieren kann. Die bisherigen Versuche sind sämtlich mit Wasserdampf gemacht worden von einem Druck von 30 bis 60 cm Quecksilber.

Der wesentlichste Punkt bei der Konstruktion von Apparaten zur Anwendung des beschriebenen Verfahrens ist die Erzielung eines konstanten Dampfstroms. Läßt man ein Gas ein genügend langes Stück durch ein zylindrisches Rohr strömen, so erhält man zwar eine Strömung mit parallelen Stromlinien, aber die Geschwindigkeit ist nicht konstant, sondern nimmt von der Achse nach der Rohrwand zu ab, wie es schematisch in Fig. 1 dargestellt ist. Dagegen kann man, wenigstens über eine kurze Strecke, eine Strömung mit konstanter Geschwindigkeit erzielen, indem man das Gas durch ein weites Rohr strömen läßt, welches sich plötzlich verengt, oder, indem man das Gas durch eine kleine Öffnung in der Wand eines Gefäßes austreten läßt. Läßt man das Hilfsgas auf diese Weise aus einem Gefäß A in ein Gefäß B strömen (Fig. 2), und bringt man in das Gefäß B das zu trennende Gasgemisch, so hat man bereits den Fall der Diffusion gegen den Gasstrom realisiert. Man kann dann stets die Strömungsgeschwindigkeit so wählen, daß praktisch nur die schneller diffundierende Komponente des Gasgemisches gegen den Strom diffundiert und in das Gefäß A gelangt, von wo sie zusammen mit einem Teil des Hilfsgases abgepumpt werden kann.

Experimentell ist dies auf folgende Weise durchgeführt worden: Der in einem Kochgefäß mit elektrischer Heizung erzeugte Wasser-

dampf tritt durch *S* (Fig. 3) in ein weites Rohr ein, welches an seinem unteren Ende durch eine 1 mm dicke Metallplatte *D* abgeschlossen ist. Diese kreisförmige Metallplatte von 28 mm Durchmesser hat 30 gleichmäßig über ihre Oberfläche verteilte Löcher von 1 mm Durchmesser. Durch diese Löcher tritt der Wasserdampf in das Gefäß *V* ein, dessen unteres Stück von einem Kühlmantel umgeben ist, so daß sich der Wasserdampf da kondensiert. Durch das Rohr *G* kann man das zu trennende Gasgemisch einführen, von dem dann ein Teil durch die Löcher in *D* gegen den Strom diffundiert und mit einem Teil des Wasserdampfes durch das Rohr *H* abgesogen werden kann. Die Temperatur des Wassers im Kühlmantel muß dabei so geregelt werden, daß die Summe des Wasserdampfpartialdrucks und des Drucks des Gasgemisches in dem Gefäß *V* gerade um so viel kleiner ist als der Druck des durch das Rohr *S* zuströmenden Wasserdampfes, daß die richtige Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird. Über die zur Regelung benutzten Hilfsmittel wird weiter unten noch gesprochen werden.

Die beschriebene Anordnung ist bisher hauptsächlich zur Trennung von Helium-Neon-Gemischen benutzt worden und hat sich dabei gut bewährt. Bei geeignet gewählter Stromgeschwindigkeit konnte aus einem solchen Gemisch von 30 Proz. Heliumgehalt durch einen einzelnen Diffusionsvorgang Helium von solcher Reinheit abgetrennt werden, daß in einer Geisslerschen Röhre bei einem Druck von etwa 1 mm die Neonlinien mit einem gewöhnlichen Spektroskop nicht mehr zu sehen waren. Bei der außerordentlichen spektralen Empfindlichkeit des Heliums gegen sehr geringe Mengen von Neon bedeutet das schon einen sehr großen Reinheitsgrad.

Während das Gasgemisch durch die Diffusion gegen den Gasstrom tatsächlich in so hohem Maße entmischt wurde, wie es nach der Theorie zu erwarten war, erwies sich die Ausbeute als wesentlich kleiner als nach den obigen Formeln zu erwarten. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei der benutzten Anordnung der Querschnitt des Dampfstromes nicht voll ausgenutzt wird, da das Gas von außen in die aus den einzelnen Löchern austretenden Strahlen hineindiffundieren muß. Für die Verarbeitung größerer Mengen erwies sich ein anderer Apparat als günstiger, welcher dem zweiten oben besprochenen Beispiel entspricht. Dieser zweite Fall ist insofern viel einfacher zu verwirklichen, als hier eine streng konstante Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr nötig ist. Wie man ohne weiteres übersieht, wird man mit einer Strömung, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, ebenfalls eine Entmischung eines Gemisches erwarten können, wenn man dieses Gemisch an einem Punkte in der Symmetrieachse der Strömung zu-



Fig. 1.

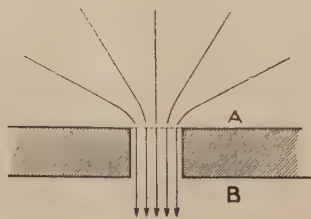


Fig. 2.



Fig. 4.

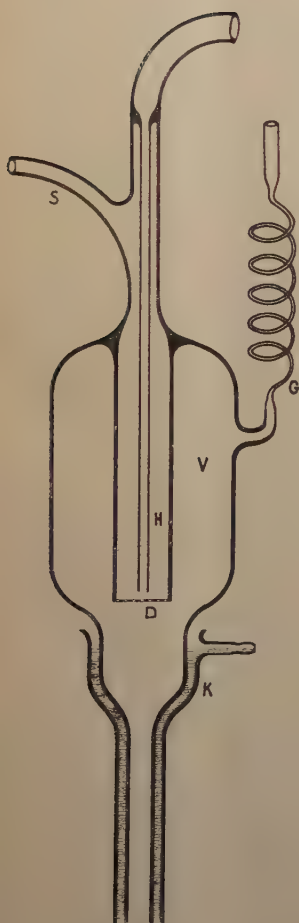


Fig. 3.

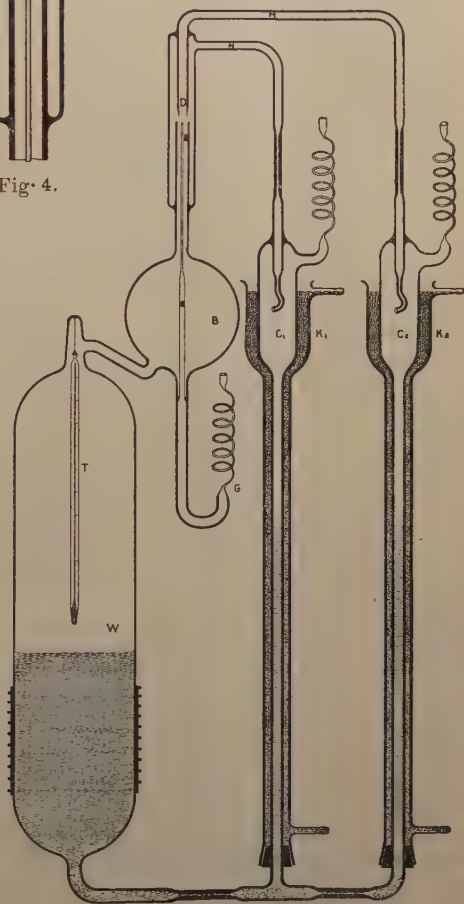


Fig. 5.

führt. Der wesentliche Teil des Apparates ist in Fig. 4 dargestellt. Der Wasserdampf tritt durch das Rohr P ein, welches an seinem Ende eben abgeschliffen ist, so daß der Wasserdampf in einem zylindrischen Strahl austritt. Das Gasgemisch tritt durch das Rohr G ein, welches in eine mit R konzentrische Kapillare übergeht, deren Ende mit der Endfläche von R in einer Ebene liegt.

Dem Rohr R steht im Abstände von 3 mm das etwas engere Rohr D gegenüber, dessen Ende als kreisförmige Schneide von einem Durchmesser von 6 mm ausgebildet ist und aus Metall besteht. Durch diese Schneide wird von dem aus R austretenden zylindrischen Strahl ein äußeres Stück abgeschält, dieser Teil des Dampfstromes enthält bei richtiger Wahl der Stromgeschwindigkeit praktisch allein oder stark überwiegend die schneller diffundierende Komponente des Gemisches, welche durch Kondensation des Wasserdampfes von diesem getrennt und in einem Gefäß gesammelt wird. Der weitaus größte Teil des durch G einströmenden Gasgemisches geht mit dem inneren Teil des Dampfstromes durch das Rohr M weiter, wird ebenfalls durch Kondensation des Wasserdampfes von diesem befreit und mit Hilfe einer Zirkulationspumpe von neuem durch G eingeführt.

Für das richtige Arbeiten des Apparates ist vor allem genaue Regelung der Stromgeschwindigkeit erforderlich, außerdem ist es vorteilhaft, den kondensierten Wasserdampf wieder zurückzuleiten, da sonst das Wasser im Kochgefäß zu schnell abnehmen würde. Fig. 5 zeigt ein Gesamtbild des Apparates. In dem 40 cm langen Glasgefäß W von 10 cm Durchmesser wird das Wasser durch eine unter Zwischenschaltung einer dünnen Lage Asbest auf das Gefäß aufgewickelte Heizwicklung elektrisch erhitzt. Mit Hilfe des im Dampfraum hängenden Thermometers T kann der Druck des Wasserdampfes in diesem Raume ermittelt werden. Der Wasserdampf gelangt durch ein Rohr in die Kugel B und aus dieser in das Rohr R des eigentlichen Diffusionsapparates, während gleichzeitig durch eine sehr enge Kapillare das zu trennende Gasgemisch in das Rohr G eingeführt wird. Die Kapillare ermöglicht eine genaue Regelung der Geschwindigkeit, mit welcher das Gemisch zugeführt wird, durch Regelung des Druckes des Gasgemisches vor Eintritt in die Kapillare. Die beiden Teile, in welche der Gasstrom durch D zerlegt wird, gehen dann durch die Rohre H bzw. M weiter und gelangen durch zwei gleiche Kapillaren in die Kondensationsgefäße C_1 und C_2 , welche von den Kühlmänteln K_1 und K_2 umgeben sind. Hier wird der Wasserdampf kondensiert und das Wasser fließt, wie aus der Figur ersichtlich, nach W zurück. Hierbei sammelt sich in C_1 der durch die

Diffusion abgetrennte Anteil und in C_2 der Rest des Gasgemisches. Beide werden je durch eine sehr enge Kapillare nach draußen geleitet, zusammen mit einem kleinen Teil des Wasserdampfes, von welchem sie dann durch Ausfrieren getrennt werden. Der abgetrennte Teil wird in einem Gefäß gesammelt, das übrige Gasgemisch durch eine Zirkulationspumpe von neuem in den Prozeß eingeführt.

Die Regelung des Dampfstromes erfolgt durch Regelung des Heizstromes zur Erwärmung des Wassers in W und durch Regelung der Temperatur in K_1 und K_2 . Letzteres geschieht dadurch, daß das durch die Kühlmäntel mit genau konstanter Geschwindigkeit hindurchströmende Wasser vorher durch je eine Kupferröhre geleitet wird, auf welche eine Heizspirale gewickelt ist, so daß durch den durch diese Heizspirale fließenden Strom die Temperatur des Wassers bestimmt wird. Die Kontrolle der Geschwindigkeit des Dampfstromes wird durch die zwischen H und C_1 und zwischen M und C_2 angebrachten Kapillaren ermöglicht. Diese bewirken nämlich einen Druckunterschied zwischen W und C_1 bzw. C_2 , welcher der Stromgeschwindigkeit in H bzw. M proportional ist. Dieser Druckunterschied ist aber ohne weiteres durch den Niveau-Unterschied zwischen dem kondensierten Wasser in C_1 bzw. C_2 und dem Wasser in M zu messen. Man braucht weder den Absolutwert der Strömungsgeschwindigkeit noch die Temperatur des Wassers in K_1 und K_2 zu kennen; ist der Stand des Wassers in den beiden Röhren gegenüber dem in W einmal so ausprobiert, daß man die gewünschte Entmischung des Gemisches bekommt, so muß man die Heizströme nur so regeln, daß dieser Stand erhalten bleibt. Es ist dabei nicht einmal nötig, die Temperatur und damit die Dichte des Dampfes genau konstant zu halten, denn sowohl die Strömungsgeschwindigkeit, die sich bei einem bestimmten Druckunterschied zwischen den Enden einer Kapillaren ergibt, als auch die Diffusionskonstanten der diffundierenden Gase sind der Dichte des Dampfes annähernd umgekehrt proportional, das für die Diffusion in der Strömung charakteristische Verhältnis v/δ ist also gegen kleine Änderungen der Dampfdichte unempfindlich. — Um Kondensation des Wasserdampfes an den Wandungen zu vermeiden, ist der ganze Apparat in einen Kasten eingebaut, in dessen Innerm die Luft auf einer Temperatur um einige Grade oberhalb der Temperatur in W gehalten wird.

Die Leistungsfähigkeit dieser zweiten Anordnung ist in bezug auf das Maß der erreichten Trennung der zuerst beschriebenen gleichwertig, in bezug auf die Ausbeute wesentlich besser. Nur wenn es sich um Zerlegung kleiner Mengen handelt, ist die erste Methode

vorzuziehen, da bei der zweiten für die Zirkulation eine gewisse Mindestmenge nötig ist.

Von Interesse ist die Frage, ob sich mit Hilfe der Diffusion im Gasstrom ein Fortschritt gegenüber den bisherigen Methoden zur Trennung von Isotopen erzielen läßt. Prinzipiell ist das neue Verfahren dem der gewöhnlichen Trennung durch Diffusion zweifellos überlegen. Es ist jedoch vorauszusehen, daß sich bei der Anwendung auf Gase mit so wenig verschiedenen Diffusionskonstanten wie die Isotopen kleine Unregelmäßigkeiten in der Strömung in viel höherem Maße störend bemerkbar machen werden, als etwa bei Neon-Helium-Gemischen. Man darf natürlich auch nicht erwarten, mit einem einzelnen Diffusionsvorgang ein Isotopengemisch nahezu vollständig zu trennen, denn ein solcher Vorgang würde, wie man aus den obigen Formeln berechnen kann, außerordentlich große Zeit in Anspruch nehmen. Dagegen sollte sich z. B. bei Neon bei einem Diffusionsvorgang eine Veränderung des Mischungsverhältnisses um etwa 40 Proz. erreichen lassen, so daß man mit einer nicht sehr großen Zahl von Wiederholungen eine ziemlich weitgehende Trennung erwarten dürfte. Da indessen mit den bisherigen Apparaten die hierfür nötige Konstanz und Gleichmäßigkeit des Dampfstromes zweifellos noch nicht zu erreichen ist, so ist ein Versuch zur Isotopentrennung nach dieser Methode vorläufig nicht beabsichtigt.

Physikalisches Laboratorium der Philips' Glühlampenfabriken A.-G.
Eindhoven (Holland).

Gravitation und Trägheit.

Von Franz Riedinger in Jena.

(Eingegangen am 11. September 1923.)

In den letzten beiden Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts stellten Richarz und Krigar-Menzel in einer von der Außenwelt wohl abgeschlossenen Kasematte der Spandauer Zitadelle Wägungen an¹⁾. Die von ihnen als Doppelwage bezeichnete Wage hatte an jedem Ende ihres Wagebalkens zwei Schalen, die eine rund 2 m unter der andern hängend. Bei den Wägungen zeigte sich, daß zwei Gewichtstücke, die, beide auf den oberen Schalen liegend, im Gleichgewicht gewesen wären, dies nicht waren, wenn sich das eine auf einer oberen, das andere auf einer unteren Schale befand.

Dieses Verhalten war für die beiden Beobachter nicht überraschend, vielmehr war ja von ihnen der Umstand von vornherein in Rechnung gestellt worden, daß nach dem Newtonschen Gravitationsgesetz die zwischen einem Körper und der Erde wirkende Gravitationskraft wächst, wenn sich der Körper der Erde nähert, daß das Gewicht eines Körpers also von dessen Höhenlage abhängig ist.

Wie ist es angesichts dieser wohlbekannten Tatsachen und ihrer so durchsichtigen theoretischen Grundlagen zu erklären, daß der in dem bekannten Einsteinschen Kasten²⁾ befindliche Mann so ratlos ist, wenn er die Frage entscheiden soll, ob sein Kasten unter dem Einfluß einer Gravitationskraft oder dem einer beschleunigten Bewegung steht? Er müßte sich doch klar darüber sein, daß er, insoweit es sich um die wesentlichen Bedingungen handelt, in derselben Lage ist, wie die oben erwähnten beiden Forscher, daß er sich also durch passend gewählte Versuche vergewissern könnte, ob bei ihm Gravitation im Spiele ist oder nicht.

In der Tat stellt auch der besagte Mann einen geeigneten Versuch an: er beobachtet, daß sich ein Körper, den er aus der Hand fallen läßt, dem Boden des Kastens in beschleunigter Relativbewegung nähert, und stellt fest³⁾, „daß die Beschleunigung des Körpers gegen den Boden immer gleich groß ist, mit was für einem

¹⁾ Franz Richarz u. Otto Krigar-Menzel, Die Abnahme der Schwere mit der Höhe, bestimmt durch Wägungen. Ann. d. Phys. 51, 559—583, 1894.

²⁾ A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie (Gemeinverständlich). Braunschweig 1917, § 20.

³⁾ A. Einstein, ebenda, S. 46.

Körper er auch den Versuch ausführen mag“. Dieses Ergebnis wäre in einem Gravitationsfelde unmöglich. Denn bei gegebener Masse des andern Körpers, mit dem zusammenwirkend der jeweilige Versuchskörper das Gravitationsfeld erzeugt, ist zwar die Beschleunigung des Versuchskörpers, bezogen auf den Raum, unveränderlich, wie groß auch die Masse des Versuchskörpers ist, nicht aber die Beschleunigung des andern Körpers gegen den Raum, da diese um so größer ist, je größer die Masse des Versuchskörpers und damit die erzeugte Gravitationskraft ist. Infolgedessen hängt auch die Beschleunigung der beiden Körper gegeneinander (als Summe der Einzelbeschleunigungen) von der Masse des Versuchskörpers ab. Der Mann im Kasten nimmt aber, wie ihm ganz mit Recht zugeschrieben wird, an, daß, falls Gravitation vorliege, sein Kasten deshalb an dem Fallen der Versuchskörper nicht teilnehme, weil der Kasten im Schwerefelde ruhend aufgehängt sei¹⁾; er nimmt also offenbar etwa an, daß der Kasten an einem unsichtbaren Galgen aufgehängt ist und sich mit diesem gegen die Erde stützt, ganz ebenso, wie die Spandauer Kase-matte nicht an den Gravitationsbewegungen der Gewichte teilgenommen hat, weil sie sich gegen die Erde stützte. Bei dieser Auffassung seiner Lage müßte sich aber der Mann darüber klar sein, daß, falls Gravitation vorläge, die von ihm beobachtete Beschleunigung des Versuchskörpers gegen den Boden des Kastens nicht die Beschleunigung des Versuchskörpers gegen den Raum wäre, sondern die Beschleunigung gegen den andern Körper, also die oben erwähnte, von der Masse des Versuchskörpers abhängige Beschleunigungssumme. Die von dem Manne gemachte Feststellung einer von dem Versuchskörper unabhängigen Beschleunigung gegen den Boden des Kastens zeigt daher unverkennbar, daß bei ihm keine Gravitation im Spiele war.

Daß der Mann im Kasten gleichwohl Zweifel hat, liegt an einer von ihm gemachten Voraussetzung, mit der er aus dem Rahmen der Lehre grundsätzlich austritt, die er doch gerade zu untersuchen unternimmt, und durch die er sich die Möglichkeit abschneidet, das festzustellen, was er gern wissen möchte. Das Gravitationsfeld nämlich, das er voraussetzt, um dessen etwaige Unterschiede gegenüber einem Trägheitsfelde zu ermitteln, unterscheidet sich von dem Spandauer in einem wesentlichen Punkte: während das Spandauer Gravitationsfeld das Newtonsche war, stellt er offenbar mit dem Trägheitsfelde ein Gravitationsfeld in Vergleich, in dem die Gravitations-

¹⁾ A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie (Gemeinverständlich). Braunschweig 1917, S. 46.

beschleunigung stets denselben Wert hat¹⁾. Mit dieser Änderung des Gravitationsfeldes, die zunächst nur eine Vereinfachung der Betrachtung zu bedeuten scheint, hat er sich aber ein Gravitationsfeld geschaffen, das gar kein Newtonsches mehr ist. Dem Newtonschen Gravitationsfelde ist es wesentlich, daß die Gravitationskraft von den Massen der beiden einander anziehenden Körper abhängt und damit, wie oben dargelegt, die Beschleunigung der beiden Körper gegeneinander sich ändert, sobald man auch nur die Masse eines von ihnen ändert. Schließt man diese Eigenschaft des Gravitationsfeldes aus, so hat man das Newtonsche Gesetz nicht nur dem Grade nach geändert, sondern dieses Gesetz seinem Wesen nach überhaupt aufgehoben und gerade erst durch diese Annahme den Unterschied beseitigt, durch den sich das Gravitationsfeld (in dem notwendig die Beschleunigung die dargelegte Abhängigkeit von den Massen zeigt) von dem Trägheitsfelde unterscheidet (in dem alle Körper dieselbe Beschleunigung haben).

Die erwähnte Eigenschaft des Gravitationsfeldes dadurch außer Betracht zu bringen, daß man dem Körper, mit dem die Versuchskörper in Wechselwirkung treten, eine unendlich große Masse zuschreibt, würde nur bedeuten, die Frage nach der grundsätzlichen Unterscheidbarkeit der Gravitation und der Trägheit fallen zu lassen und sich mit der Untersuchung der Frage zu begnügen, ob unter Umständen der Unterschied unterhalb der Grenze des Beobachtbaren bleibt. Daß damit keine Prüfung der Grundlagen der Newtonschen Mechanik mehr geleistet würde, bedarf wohl keiner näheren Darlegung.

Bei dieser Sachlage ist kein Grund vorhanden, es als einen Mangel der klassischen Mechanik anzusehen, daß sie die Gravitationskraft und die Trägheitskraft nicht in eine einzige zusammengefaßt hat. Denn welche Veranlassung oder auch nur Berechtigung sollte für die klassische Mechanik vorliegen, eine Kraft, der es wesentlich ist, sich von Punkt zu Punkt in ihrer Größe zu ändern, mit einer andern Kraft als wesensgleich anzusehen, die ihrem Wesen nach im ganzen beschleunigten System denselben Wert hat? Geht man allerdings so vor, daß man ein Gleichungssystem aufbaut, das nicht mit dem der klassischen Mechanik übereinstimmt, aber vielleicht zu den beobachteten Tatsachen nicht im Widerspruch steht, so mag man sich, wenn man sonst keine Bedenken gegen dieses neue System

¹⁾ A. Einstein, Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Ausbreitung des Lichtes. *Ann. d. Phys.* **35**, 898, § 1, 1911.

hat, befriedigt fühlen, hat aber damit nicht eine von der klassischen Mechanik zwar dargebotene, aber nicht beantwortete Frage gelöst, sondern die klassische Mechanik durch etwas Anderes ersetzt. Es verdient dies, hervorgehoben zu werden, da gerade die Außerachtlassung des Unterschiedes der genannten beiden Kräfte dazu geführt hat, die allgemeine Relativitätslehre als der physikalischen Auffassung besonders angemessen anzusehen¹⁾.

Die Berufung auf mathematische Übereinstimmungen im unendlich Kleinen ist nicht geeignet, den Gedankengängen der allgemeinen Relativitätslehre eine physikalische Grundlage zu geben, da damit der ganzen Sache ein physikalisch unberechtigter Ausgangspunkt gegeben wird. Wäre das Newtonsche Gesetz nur in einer nur im unendlich Kleinen gültigen, sie dort mit der Trägheitskraft in Übereinstimmung haltenden Form gegeben, so wäre es dankenswert, zu untersuchen, ob diese Übereinstimmung beim Übergehen zu endlichen Größen erhalten bleibt; umgekehrt aber bei einem für endliche Größen aufgestellten Gesetz darauf hinzuweisen, daß es im unendlich Kleinen eine Form annimmt, die dem Gesetz eine ihm im Endlichen wesentliche Eigenschaft raubt, kann zwar für die Handhabung der Physik bei Fällen, in denen man sich Vernachlässigungen erlauben darf, sehr nützlich sein, ist aber nicht der richtige Ausgangspunkt für die Klärung der Grundlagen.

¹⁾ A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. 49, 772 f., 1916. (Buchausg. Leipzig 1916, S. 9 f.)

Die allgemein kovarianten elektromagnetischen Feldgleichungen, interpretiert vom Standpunkte des absoluten Raumes und der universellen Zeit.

Von N. v. Raschevsky in Prag.

(Eingegangen am 11. September 1923.)

§ 1. Bekanntlich lauten die allgemein kovarianten Gleichungen des elektromagnetischen Feldes, unter g^{ik} die kontravarianten Komponenten des metrischen Fundamentaltensors verstanden, folgendermaßen:

$$\frac{\partial F_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x^k} + \frac{\partial F_{kl}}{\partial x^i} = 0 \quad (\text{Rot } F = 0), \quad (\text{I})$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^{ik}}{\partial x^k} = \mathfrak{f}^i \quad (\text{Div } \mathfrak{F} = \mathfrak{f}), \quad (\text{II})$$

$$\mathfrak{F}^{ik} = \sqrt{-g} g^{\alpha i} g^{\beta k} F_{\alpha\beta} \quad (i, k) = (x, y, z, t). \quad (\text{III})$$

Setzt man

$$\left. \begin{aligned} (F_{tx}, F_{ty}, F_{tz}) &= -\mathfrak{E} \\ (F_{yz}, F_{zx}, F_{xy}) &= \mathfrak{H} \end{aligned} \right\} \quad F_{ik} = -F_{ki}, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} (\mathfrak{F}^{tx}, \mathfrak{F}^{ty}, \mathfrak{F}^{tz}) &= \mathfrak{D} \\ (\mathfrak{F}^{yz}, \mathfrak{F}^{zx}, \mathfrak{F}^{xy}) &= \mathfrak{B} \end{aligned} \right\} \quad \mathfrak{F}^{ik} = -\mathfrak{F}^{ki} \quad (2)$$

und

$$\mathfrak{f}^i = \sqrt{-g} s^i; \quad (s^x, s^y, s^z) = \frac{qv}{c}; \quad s^t = q, \quad (3)$$

so kann man (I) und (II) folgendermaßen in gewöhnlicher dreidimensionaler Form schreiben

$$\text{curl } \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}; \quad \text{div } \mathfrak{H} = 0,$$

$$\text{curl } \mathfrak{B} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \frac{qv}{c}; \quad \text{div } \mathfrak{D} = q,$$

wobei der Zusammenhang zwischen \mathfrak{D} und \mathfrak{E} bzw. \mathfrak{B} und \mathfrak{H} durch (III) gegeben ist.

Wir behandeln nun diese Gleichungen unter der allgemeinen Annahme, daß g^{ik} nicht die Komponenten des metrischen Fundamentaltensors seien, sondern irgendwelche andere Feldzustandsgrößen, welche den Charakter der kontravarianten Komponenten eines Tensors

haben, mit der Metrik aber übrigens nichts zu tun haben. Unseren Betrachtungen legen wir ein bestimmtes Koordinatensystem zugrunde, in welchem (I) bis (III) gelten. Wir setzen voraus, daß dies System ein rechtwinkeliges kartesisches sei und bezeichnen es mit S . S möge sich entweder in absoluter Ruhe, oder in geradlinig gleichförmiger Bewegung befinden. Näher gehen wir gleich auf den Bewegungszustand von S nicht ein.

Zuerst fassen wir den Fall ins Auge, daß die g^{ik} räumlich und zeitlich konstant sind.

Man sieht leicht ein, daß auch in unserem Falle (I) identisch erfüllt wird, falls man setzt

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} \quad (F = \text{Rot } \varphi). \quad (4)$$

Wir setzen

$$g^{\alpha i} \varphi_\alpha = \psi_i. \quad (5)$$

Man beachte, daß hier ψ^i nicht mehr als kontravariante Komponente des Tensors φ angesehen werden können.

Nun ist φ durch (4) nicht eindeutig definiert, weil $\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{\partial \lambda}{\partial x^i}$, wo λ eine skalare Größe ist, auch eine Lösung von (4) darstellt, falls dies für φ_i^0 der Fall ist.

Um φ eindeutig zu definieren, setzen wir

$$\frac{\partial \psi^k}{\partial x^k} = 0 \quad (\text{Div } \psi = 0). \quad (6)$$

Das ist immer möglich, weil die Bedingung (6) auf folgende Gleichung für λ führt

$$g^{\alpha i} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^\alpha \partial x^i} = - \frac{\partial \psi^{0i}}{\partial x^i}, \quad (7)$$

wobei $\psi^{0i} = g^{\alpha i} \varphi_\alpha^0$ bedeutet.

Gleichung (7) kann aber durch entsprechende Wahl von λ stets erfüllt werden¹⁾.

Aus (II), (3), (4) und (5) folgt

$$g^{\alpha i} \frac{\partial^2 \psi^k}{\partial x^\alpha \partial x^k} - g^{\beta k} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x^\beta \partial x^k} = s^i \quad (8)$$

oder wegen (6)

$$\square \psi^i = g^{\beta k} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x^\beta \partial x^k} = - s^i. \quad (9)$$

¹⁾ Vgl. H. A. Lorentz, Theory of electrons, S. 239. Leipzig 1909.

Wir führen nun einen neuen symmetrischen Tensor ein, welcher mit dem Tensor g durch die Gleichungen verknüpft ist:

$$\left. \begin{aligned} q_{xx}^2 + q_{xy}^2 + q_{xz}^2 - \frac{1}{\omega^2} q_{xt}^2 &= g^{xx}, \\ q_{yx}^2 + q_{yy}^2 + q_{yz}^2 - \frac{1}{\omega^2} q_{yt}^2 &= g^{yy}, \\ q_{zx}^2 + q_{zy}^2 + q_{zz}^2 - \frac{1}{\omega^2} q_{zt}^2 &= g^{zz}, \\ q_{xx} q_{yx} + q_{xy} q_{yy} + q_{xz} q_{yz} - \frac{1}{\omega^2} q_{xt} q_{yt} &= g^{xy}, \\ q_{xx} q_{zx} + q_{xy} q_{zy} + q_{xz} q_{zz} - \frac{1}{\omega^2} q_{xt} q_{zt} &= g^{xz}, \\ q_{yx} q_{zx} + q_{yy} q_{zy} + q_{yz} q_{zz} - \frac{1}{\omega^2} q_{yt} q_{zt} &= g^{yz}, \\ -\frac{1}{\omega^2} q_{xt} &= g^{xt}; \quad -\frac{1}{\omega^2} q_{yt} = g^{yt}; \quad -\frac{1}{\omega^2} q_{zt} = g^{zt}; \\ q_{tt}^2 &= -\frac{1}{\omega^2} = g^{tt}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Dann erhält (9) folgende Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} &\left(q_{xx}^2 + q_{xy}^2 + q_{xz}^2 - \frac{1}{\omega^2} q_{xt}^2 \right) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x^2} + \left(q_{yx}^2 + q_{yy}^2 + q_{yz}^2 - \frac{1}{\omega^2} q_{yt}^2 \right) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial y^2} \\ &+ \left(q_{zx}^2 + q_{zy}^2 + q_{zz}^2 - \frac{1}{\omega^2} q_{zt}^2 \right) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial z^2} - \frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial t^2} \\ &+ 2 \left(q_{xx} q_{yx} + q_{xy} q_{yy} + q_{xz} q_{yz} - \frac{1}{\omega^2} q_{xt} q_{yt} \right) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x \partial y} \\ &\mp 2 \left(q_{xx} q_{zx} + q_{xy} q_{zy} + q_{xz} q_{zz} - \frac{1}{\omega^2} q_{xt} q_{zt} \right) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x \partial z} \\ &+ 2 \left(q_{yx} q_{zx} + q_{yy} q_{zy} + q_{yz} q_{zz} - \frac{1}{\omega^2} q_{yt} q_{zt} \right) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial y \partial z} \\ &- \frac{2}{\omega^2} q_{xt} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x \partial t} - \frac{2}{\omega^2} q_{yt} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial y \partial t} - \frac{2}{\omega^2} q_{zt} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial z \partial t} = -s^i. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Nun betrachten wir den ganzen durch unsere Feldgleichungen beschriebenen Vorgang von einem System S_0 aus, welches sich relativ zu S geradlinig gleichförmig bewegt mit der Geschwindigkeit, deren Komponenten q_{xt} , q_{yt} , q_{zt} sind. Wir setzen also

$$x_0 = x - q_{xt}t; \quad y_0 = y - q_{yt}t; \quad z_0 = z - q_{zt}t. \quad (12)$$

Transformiert man (11) mittels (12), so wird daraus

$$\left. \begin{aligned} (q_{xx}^2 + q_{xy}^2 + q_{xz}^2) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x_0^2} + (q_{yx}^2 + q_{yy}^2 + q_{yz}^2) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial y_0^2} \\ + (q_{zx}^2 + q_{zy}^2 + q_{zz}^2) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial z_0^2} + 2(q_{xx}q_{yx} + q_{xy}q_{yy} + q_{xz}q_{yz}) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x_0 \partial y_0} \\ + 2(q_{xx}q_{zx} + q_{xy}q_{zy} + q_{xz}q_{zz}) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x_0 \partial z_0} \\ + 2(q_{yx}q_{zx} + q_{yy}q_{zy} + q_{yz}q_{zz}) \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial y_0 \partial z_0} - \frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial t^2} = -s^i. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Jetzt gehen wir vom System S_0 zu einem anderen Hilfssystem S' mittels der Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= q_{xx}x' + q_{xy}y' + q_{xz}z', \\ y_0 &= q_{yx}x' + q_{yy}y' + q_{yz}z', \\ z_0 &= q_{zx}x' + q_{zy}y' + q_{zz}z' \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

über, dann geht (13) über in

$$\frac{\partial^2 \psi^i}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial z'^2} - \frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial t^2} = -s^i. \quad (15)$$

Diese Gleichung aber läßt sich in bekannter Weise integrieren und stellt den Vorgang einer Störungsausbreitung mit der nach allen Richtungen konstanten Geschwindigkeit ω dar.

Wir bezeichnen mit \check{q}_{ik} die Koeffizienten der zu (14) inversen Transformation. Die \check{q}_{ik} bestimmen sich in bekannter Weise aus dem q_{ik} .

Gleichung (14) führt nun die Gleichung einer Kugel

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = \omega^2 \quad (16)$$

in diejenige eines Ellipsoids, nämlich in

$$\left. \begin{aligned} (\check{q}_{xx}^2 + \check{q}_{xy}^2 + \check{q}_{xz}^2)x_0^2 + (\check{q}_{yx}^2 + \check{q}_{yy}^2 + \check{q}_{yz}^2)y_0^2 + (\check{q}_{zx}^2 + \check{q}_{zy}^2 + \check{q}_{zz}^2)z_0^2 \\ + 2(\check{q}_{xx}\check{q}_{yx} + \check{q}_{xy}\check{q}_{yy} + \check{q}_{xz}\check{q}_{yz})x_0y_0 \\ + 2(\check{q}_{xx}\check{q}_{zx} + \check{q}_{xy}\check{q}_{zy} + \check{q}_{xz}\check{q}_{zz})x_0z_0 \\ + 2(\check{q}_{yx}\check{q}_{zx} + \check{q}_{yy}\check{q}_{zy} + \check{q}_{yz}\check{q}_{zz})y_0z_0 = \omega^2 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

über.

Nun ist aber (16) die Gleichung des Hodographen der Störungsgeschwindigkeiten, welche durch (15) gegeben sind. Da dieselbe Transformation, welche (16) in (17) überführt, auch (15) in (13) überführt, so leuchtet ein, daß der Hodograph der Störungsgeschwindigkeiten eines Vorganges, welcher durch (13) beschrieben ist, ein Ellipsoid ist, mit der Gleichung (17). Dabei liegt die Störungsquelle im Mittelpunkt des Hodographen.

Im System S ist das Hodograph der Störungsgeschwindigkeiten dasselbe Ellipsoid (17), es liegt aber der Störungserreger nicht mehr im Mittelpunkt.

Werden also die Feldgleichungen I bis III vom Standpunkte des absoluten Raumes und der universellen Zeit aus gedeutet, so ist für den Fall eines konstanten g -Feldes, das sich daraus ergebende Hodograph der Lichtgeschwindigkeiten ein Ellipsoid.

Ist das g -Feld nicht konstant, so gelten unsere Betrachtungen nur für unendlich kleine Gebiete, und man kann sagen, daß die Elementarwellen Ellipsoide sind, deren Parameter von Punkt zu Punkt, sowie auch zeitlich sich verändern.

§ 2. Wir untersuchen jetzt, wie die Feldgleichungen I bis III mit dem Paschskyprinzip in Einklang zu bringen sind.

Sowie die q_{ik} , drücken sich auch die \check{q}_{ik} durch die g^{ik} aus.

Diese müssen jetzt Funktionen der konstanten Translationsgeschwindigkeit des Felderregers sein. Das Koordinatensystem S sei das mit dem Felderreger mitbewegte.

Dem Paschskyprinzip gemäß muß das Ellipsoid (17) ein gestrecktes Rotationsellipsoid sein. Sind α_1, α_2 und α_3 die Richtungskosinus der Rotationsachse, ω die kleine Halbachse und $a < 1$ das Halbachsenverhältnis, so müssen dann die Koeffizienten von (17) sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} \check{q}_{xx}^2 + \check{q}_{xy}^2 + \check{q}_{xz}^2 &= 1 + (a^2 - 1) \alpha_1^2, \\ \check{q}_{yx}^2 + \check{q}_{yy}^2 + \check{q}_{yz}^2 &= 1 + (a^2 - 1) \alpha_2^2, \\ \check{q}_{zx}^2 + \check{q}_{zy}^2 + \check{q}_{zz}^2 &= 1 + (a^2 - 1) \alpha_3^2, \\ \check{q}_{xx} \check{q}_{yy} + \check{q}_{xy} \check{q}_{yy} + \check{q}_{xz} \check{q}_{yz} &= (a^2 - 1) \alpha_1 \alpha_2, \\ \check{q}_{xx} \check{q}_{zz} + \check{q}_{xy} \check{q}_{yz} + \check{q}_{xz} \check{q}_{zz} &= (a^2 - 1) \alpha_1 \alpha_3, \\ \check{q}_{yx} \check{q}_{zz} + \check{q}_{yy} \check{q}_{yz} + \check{q}_{yz} \check{q}_{zz} &= (a^2 - 1) \alpha_2 \alpha_3. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Wegen der Abhängigkeit der \check{q}_{ik} von den g^{ik} folgt daraus, daß zwischen den den Index t nicht enthaltenden sechs Komponenten g^{ik} zwei Relationen bestehen müssen.

Im System S muß der Leuchtpunkt im Brennpunkte des Hodographen liegen.

Ist e die lineare Exzentrizität des Ellipsoids (17), so müssen wir daher haben

$$q_{xt} = e \alpha_1; \quad q_{yt} = e \alpha_2; \quad q_{zt} = e \alpha_3. \quad (19)$$

Da sich e durch die Koeffizienten von (17) ausdrückt und also auch durch g^{ik} , so folgt, daß zwischen letzteren noch drei Relationen bestehen müssen. Zufolge des Paschskyprinzips sind von den zehn g^{ik} nur fünf unabhängig.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung ¹⁾ hat Verfasser elektromagnetische Feldgleichungen abgeleitet, welche dem Paschkyprinzip genügen, indem er die Dehnung des ursprünglichen Koordinatensystems in der Richtung der Bewegung benutzte. Unter Anwendung derselben Methode nicht auf die Feldgleichungen selbst, sondern auf die Potentialgleichung

$$\nabla^2 \psi^i - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi^i}{\partial t^2} = -s^i$$

könnte man durch einen zu dem hier angeführten umgekehrten Gedanken-
gang formal zu den Gleichungen I—III gelangen.

Zusammenfassung.

1. Deutet man die allgemein kovarianten elektromagnetischen Feldgleichungen vom Standpunkte des absoluten Raumes und der universalen Zeit aus, so ergibt sich als Hodograph der Lichtgeschwindigkeiten für den Fall eines konstanten g -Feldes ein Ellipsoid.

2. Eine konsequente Verallgemeinerung des Paschkyprinzips führt formal zu denselben Gleichungen des elektromagnetischen Feldes wie die allgemeine Relativitätstheorie, wobei aber g^{ik} nicht mehr als metrischer Fundamentaltensor zu deuten ist. Es werden auch vom Paschkyprinzip noch fünf Beziehungen zwischen den g^{ik} gefordert.

Baně bei Prag, September 1923.

¹⁾ ZS. f. Phys. **18**, 120—130, 1923.

Zur Rydbergschen Termformel und über einen von ihr abweichenden Serientypus.

Von **Gregor Wentzel** in München.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1923.)

I. Bemerkungen zum „Quantendefekt“.

Die erste Theorie der Rydbergschen und Ritzschen Termformel

$$\nu = \frac{R}{(n + a)^2} \quad (1)$$

bzw.

$$\nu = \frac{R}{(n + a + \alpha \nu)^2} \quad (2)$$

hat bekanntlich Sommerfeld¹⁾ gegeben; er nahm an, daß sich das Serienelektron in einem stationären zentralen Potentialfeld bewege, welches sich nach fallenden Potenzen des Kernabstandes r entwickeln läßt, und erhielt daraus eine theoretische Serienformel vom Typus

$$\nu = \frac{R}{(n + a + \alpha \nu + \alpha' \nu^2 + \dots)^2}. \quad (3)$$

Allerdings fand Weinacht²⁾ bei einem Versuch, die Koeffizienten der Potentialentwicklung empirisch aus den gegebenen Termformeln zu bestimmen, für viele Serien, insbesondere für die s - und p -Serien, divergente Potentialentwicklungen, was mit dem Umstande zusammenhängt, daß die betreffenden Elektronenbahnen in das Atominnere (den „Atomrumpf“) eindringen. Schrödinger³⁾ hat zum erstenmal auf die Möglichkeit dieses Eindringens aufmerksam gemacht und die Bahnberechnung unter Annahme eines idealisierten Atommodells (Kugelschale mit homogener Flächenladung) durchgeführt. Er berechnete die Energien der gequantelten Bahnen auf numerischem Wege und zeigte, daß die theoretische Serienformel abermals (wenigstens mit großer Näherung) den Rydbergcharakter hat. Den tieferen Grund hierfür konnte van Urk⁴⁾ durch rationale Reihenentwicklungen aufdecken. Vom Standpunkt allgemeinerer Schalenmodelle ist die Rydbergformel von E. Fues⁵⁾ diskutiert worden.

¹⁾ Sitzungsber. d. Münchner Akad. 1916, S. 131.

²⁾ Dissert. München (ungedruckt).

³⁾ ZS. f. Phys. 4, 347, 1921.

⁴⁾ Ebenda 13, 268, 1923.

⁵⁾ Ebenda 11, 364, 1922.

Die beiden Ableitungen der Rydbergformel durch Sommerfeld einerseits und durch Schrödinger andererseits entbehren nicht einer gemeinsamen Wurzel. Das Potentialfeld ist jedesmal stationär und zentralsymmetrisch, die Bahn eben, und man hat ein zyklisches Azimut mit dem konjugierten Impuls $p = \hbar h / 2\pi$ (h = azimutale Quantenzahl). Die radiale Quantenbedingung lautet:

$$n' h = \oint dr p_r = \oint dr \sqrt{2m(W - V(r)) - \frac{\hbar^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}}, \quad (4)$$

wo

$$W = -\hbar c \nu \quad (5)$$

die Energiekonstante und $V(r)$ die potentielle Energie des Elektrons im Kernabstand r bedeutet. Unter Abspaltung des wasserstoffähnlichen Bestandteiles¹⁾ aus dem radialen Phasenintegral kann man (4) auch schreiben:

$$n' h = \oint dr \sqrt{2m\left(W + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{\hbar^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}} + \hbar \cdot \mathcal{A} = \hbar \left(\sqrt{\frac{R}{\nu}} - k + \mathcal{A} \right) \quad (6)$$

[vgl. (5)], wo:

$$\left. \begin{aligned} \hbar \cdot \mathcal{A} &= \oint dr p_r - \hbar \cdot \left(\sqrt{\frac{R}{\nu}} - k \right) \\ &= \oint dr \sqrt{2m(W - V(r)) - \frac{\hbar^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}} \\ &\quad - \oint dr \sqrt{2m\left(W + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{\hbar^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Der „Quantendefekt“ \mathcal{A} ist hierdurch als Funktion von W oder ν bekannt, sobald V als Funktion von r gegeben ist. Eine einfache Umformung der radialen Quantenbedingung (6) liefert

$$\nu = \frac{R}{(n' + k - \mathcal{A}(\nu))^2} = \frac{R}{(n - \mathcal{A}(\nu))^2} \quad (8)$$

($n = n' + k$ = Hauptquantenzahl); man erhält also eine Termformel, welche, ähnlich wie die Ritzsche Formel (2), ν nur implizite wiedergibt.

Soweit gehen die Ableitungen der Rydbergformel durch Sommerfeld und Schrödinger denselben Weg; sie gehen natürlich auseinander, sobald es sich um die Berechnung der Quantendefekte \mathcal{A} als Funktion von ν durch Ausführung der Integrationen in (7) handelt. Sommerfeld zeigt, daß \mathcal{A} bei Entwicklung von $V(r)$ nach fallenden Potenzen von r und bei Abbrechen der Entwicklung nach dem Gliede mit r^{-4} in ν linear wird, so daß (8) in die Ritzformel (2) übergeht

¹⁾ Bei Anwendung auf die Funkenspektren ist das H-Potential $-e^2/r$ durch das He⁺-Potential $-2e^2/r$ zu ersetzen.

Schrödinger gibt zwar für sein Modell den Defekt Δ nicht explizite als Funktion von ν an, drückt ihn aber durch die Bahndimensionen aus und rechnet nach, daß er beinahe von ν unabhängig wird, wodurch (8) in die Rydbergformel (1) übergeht. Man erhält die Funktion $\Delta(\nu)$ für den Schrödingerschen Fall¹⁾ aus (7) unmittelbar durch Einführung des Potentials der Kugeloberflächenladung:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{r} & \text{für } r > \varrho, \\ -\frac{e^2}{r} + p e^2 \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r} \right) & \text{für } r < \varrho \end{cases} \quad (9)$$

(ϱ = Radius, p = Elektronenzahl der Schale). Die Integration kann in (7) nach elementaren Regeln ausgeführt werden, dank dem Umstande, daß der Radikand

$$p_r^2 = 2m(W - V(r)) - \frac{k^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (10)$$

durch den Ansatz (9) quadratisch in $1/r$ mit nur unstetig sich ändernden Koeffizienten wird.

Hierzu möchten wir bemerken, daß die Integration in (7) in keiner Weise schwieriger wird, wenn man an Stelle von (9) den allgemeineren Potentialansatz macht:

$$V(r) = L + \frac{2M}{r} + \frac{N}{r^2}, \quad (11)$$

wo die Koeffizienten L , M , N nur unstetig mit r variieren sollen. Dadurch beherrscht man z. B. den Fall, daß das Elektron mehrere Kugelschalen mit homogener Flächenladung durchsetzt; auch kann man ein Dipolpotential const/r^2 superponieren. Wie man leicht ein- sieht, setzt sich der gesamte Quantendefekt $\Delta(\nu)$ aus den Einzeldefekten der verschiedenen Schalen (nach Schrödinger) und dem Defekt des Dipolgliedes (nach Sommerfeld) additiv zusammen. Trägt man Sorge dafür, daß im Ansatz (11) an den Unstetigkeitsstellen der Koeffizienten außer dem Potential selbst auch der Potentialgradient $\frac{dV}{dr}$ stetig bleibt, so gelingt es auch, das Feld einer reinen

Volumladung bestimmter Verteilung in Rechnung zu ziehen. Schließlich kann man durch den Ansatz (11) auch die relativistische Periheldrehung berücksichtigen, die man sich bekanntlich durch ein Dipolfeld const/r^2 erzeugt denken kann, wobei allerdings die Konstante dieses Dipolfeldes noch wiederum von der Energie W abhängt¹⁾.

¹⁾ Vgl. die Darstellung des Verfassers in Marx' Handbuch der Radiologie, 6. Bd. (im Druck), A. Sommerfeld und G. Wentzel, Anwendung der Quantentheorie auf die Physik der Atome, 2. Teil, § 4 und 5.

II. Die gebrochene Rydbergserie.

§ 1. Diskontinuitäten in den Funktionen $\mathcal{A}(\nu)$. Schrödinger bemerkt in seiner oben zitierten Arbeit, daß der Typus der eindringenden Elektronenbahn bei dem von ihm behandelten Zahlenbeispiel (Radius der Kugelfläche $\varrho = 0,327 \text{ \AA}$, Ladung $p = 8$) nur für $n' \geq 1,0288$ existenzfähig ist. Für $n' = 1,0288$ dringt die Bahn gerade noch streifend (tangentiell) durch die Kugelschale hindurch; für $n' < 1,0288$ bleibt sie überhaupt ganz im Äußeren. Man kann diese äußeren Bahnen ($n' = 1$ und 0), die bei Schrödinger außer Betracht gelassen sind, sehr wohl als vollgültige Serienbahnen ansehen; sie geben vollständig wasserstoffähnliche Terme mit $\mathcal{A} = 0$, und man erhält also zwischen $n' = 1$ und 2 eine Bruchstelle in der Rydbergformel: $\mathcal{A} = 0$ für $n' = 0, 1$, $\mathcal{A} \neq 0$ für $n' \geq 2^1$).

Wir wollen uns jetzt in allgemeinerer Weise mit der Theorie der hiernach zu erwartenden Serienanomalie befassen. Fig. 1, welche (am Beispiel der Wasserstoffbahnen $k = 3$) die zu einer Serie gehörigen Elektronenbahnen bei Abwesenheit einer Schale veranschaulicht, lehrt, daß die Bahnen mit steigenden Seriennummern oder Radialquantenzahlen mit ihrem Perihel dem Kern immer näher rücken. Konstruiert man nun eine Schrödingersche Schale mit einem Radius, der kleiner als der Radius der zur Serie gehörigen

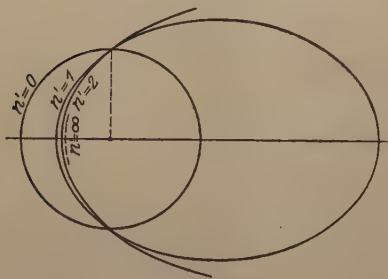


Fig 1.

Kreisbahn ($n' = 0$), aber größer als der Perihelabstand der zugehörigen Parabelbahn ($n' = \infty$) ist, so können offenbar nur die Bahnen mit großem n' in die Schale eindringen; die Kreisbahn und die ihr benachbarten Bahnen bleiben außerhalb. Hierin haben wir ein notwendiges und hinreichendes Kriterium für das Auftreten einer Diskontinuität im Quantendefekt, von welcher oben die Rede war. Ist der Schalenradius nur sehr wenig größer als die Periheldistanz der Parabelbahn, so wird eine größere Anzahl von Bahnen ganz außerhalb der Schale bleiben, d. h. die Diskontinuität der Serienformel wird erst bei größerem n' , geradezu in der Mitte der Serie zu erwarten sein, wodurch der Effekt an Interesse gewinnt.

¹⁾ Auf die Verhältnisse bei der s-Serie von Na, der Schrödinger sein Beispiel anpaßte, kommen wir in § 5 zu sprechen.

Wir zeigen nun, daß unsere Betrachtungen durchaus nicht auf die Schrödingersche Schale beschränkt sind. Wir müssen nur an der einen Voraussetzung festhalten, daß das Potential der Schale hinreichend genau als stationär und kugelsymmetrisch beschrieben werden kann; d. h. wir idealisieren die Schale zwar nicht durch eine Flächenladung, wohl aber durch eine Volumladung, welche zwischen zwei Kugeln von den Radien ϱ_a und ϱ_i ($\varrho_a > \varrho_i$) eingeschlossen sei. Betrachten wir nun das Quadrat des Radialimpulses p_r (10) als Funktion von r , so können wir die Bedingung für eine gebrochene Serie dahin formulieren, daß p_r^2 ein Minimum im Bereich der Schale ($\varrho_i < r < \varrho_a$) hat. Bei Variation des Parameters ν verschiebt sich nämlich die p_r^2 -Kurve nach (10) und (5) parallel mit sich selbst,

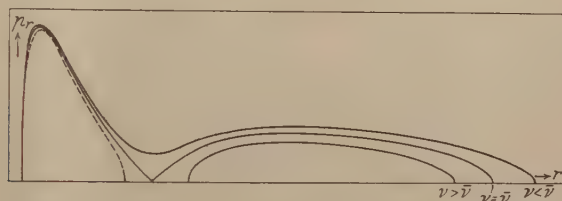


Fig. 2.

ohne ihre Form zu ändern, und zwar nach unten, wenn ν zunimmt. Sei $\bar{\nu}$ derjenige Wert von ν , bei welchem die p_r^2 -Kurve mit ihrem Minimum auf die Nullachse stößt; für $\nu > \bar{\nu}$ wird p_r^2 in der Schalen-
gegend < 0 , p_r selbst also imaginär. Die p_r -Kurve spaltet sich also beim Übergang von ν über den kritischen Wert $\bar{\nu}$ in zwei Äste (vgl. Fig. 2), von denen nur der äußere ($r > \varrho_i$) einer optischen Bahn entspricht. Zugleich verkleinert sich das radiale Phasenintegral $\oint dr p_r$ diskontinuierlich um den Flächeninhalt des abgeschnittenen inneren Kurventeils, und die gleiche diskontinuierliche Verkleinerung erfährt die durch (7) definierte Funktion $\mathcal{A}(\nu)$ des Quantendefekts.

§ 2. Übersicht über mögliche Fälle. Wir wollen nun die hier vorliegenden Verhältnisse im Zusammenhang mit den bereits bekannten Nachbarfällen ausführlicher diskutieren. Wir wollen die der Seriegrenze $\nu = 0$ entsprechende Bahn (Parabel) bei konstantem Außenfeld, aber variablem Schalenradius betrachten, und zwar lassen wir die Schale gleichsam aus dem Atomkern herauswachsen. Ohne Schale setzen wir das äußere Potentialfeld für unsere Zwecke hinreichend genau gleich Coulombfeld plus Dipolfeld:

$$V(r) = \frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^2},$$

so daß nach (10) kommt:

$$p_r^2 = \frac{A}{r} \left(1 - \frac{q}{2r} \right), \quad (12)$$

wo $A > 0$, $q > 0$. Die starkgezogene Kurve in der schematischen Fig. 3 stellt für diesen Fall p_r^2 als Funktion von r dar; für $r = 0$ geht sie nach $-\infty$, für $r = \infty$ nach 0, dazwischen liegt ein Maximum im „Halbparameter“ $r = q$ und eine Nullstelle (Perihel) bei $r = q/2$; nur dem positiven Kurvenstück entsprechen reelle Bahnpunkte. Lassen wir nun den Schalenradius ϱ von Null anwachsen, so bewirkt im allgemeinen das stark negative Potential im Schaleninnern nach (10) daselbst einen neuen Anstieg der p_r^2 -Kurve; es bildet sich ein zweites

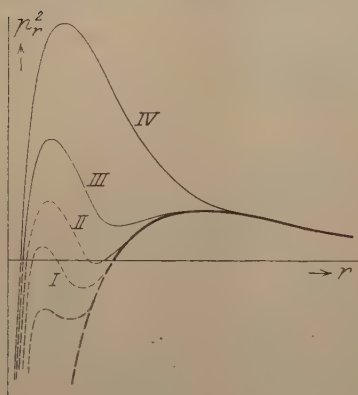


Fig. 3.

Maximum aus, das bei einer bestimmten Schalengröße die Nullachse überschreitet und damit die Möglichkeit innerer Bahnen des betreffenden Azimutalimpulses und von der Energie 0 (und < 0) anzeigt. Das Minimum zwischen den beiden Maxima liegt in der Nähe des Schalenradius ϱ . Es bleibt zunächst noch unter der Nullachse ($\varrho < q/2$, Kurve I); der äußere positive Zweig der p_r^2 -Kurve ist noch nicht in Mitleidenschaft gezogen, die Elektronenbahn also noch unbeeinflusst. Nähert sich das Minimum der Nullachse, so wird die ihm

benachbarte Nullstelle der p_r^2 -Kurve, d. h. das Perihel der Parabelbahn, zuerst nur ein wenig in die Schale hineingezogen (Kurve II). Sobald aber das Minimum die Nullachse überschreitet, zieht sich die Bahn plötzlich ganz in das Schaleninnere hinein ($q/2 < \varrho < q$, Kurve III); sind im Innern noch weitere Atomschalen vorhanden, so kann die Bahn zugleich auch in diese mit hineingezogen werden. Bei weiter wachsendem Schalenradius verflacht sich das Minimum, um schließlich mitsamt dem äußeren Maximum ganz zu verschwinden ($\varrho > q$, Kurve IV).

Entsprechend den vier Kurventypen I, II, III, IV wollen wir vier Fälle unterscheiden und die zugehörigen Serientypen einzeln diskutieren; den hier meist interessierenden Fall III behandeln wir an letzter Stelle. Wesentlich für den Seriencharakter ist nach obigem die Abhängigkeit des radialen Phasenintegrals $\oint dr p_r$ von ν . Die Schar der Kurven p_r^2 nach dem Parameter ν erhält man nach (10) aus den Kurven der Fig. 3 durch vertikale Verschiebung derselben nach unten.

Der Kürze halber bezeichnen wir das Atomäußere ($r > \varrho_a$) als Bereich A , den Schalenbereich ($\varrho_i < r < \varrho_a$) als S , das Schaleninnere ($r < \varrho_i$) als J .

§ 3. Die Rydberg-ähnlichen Fälle. Der Fall I ist der Fall der ganz außerhalb verlaufenden Bahnen, der uns aus der Sommerfeldschen Theorie geläufig ist. Die Serie wird rydbergisch mit allen Gliedern zwischen $n' = \infty$ und $n' = 0$, und zwar mit einem Quantendefekt \mathcal{A} , der mit dem gemeinsamen Halbparameter q aller Serienbahnen (dem Radius der zugehörigen Kreisbahn) zufolge (7) und (12) durch die Gleichungen

$$\mathcal{A} = k - \sqrt{Zq/a}, \quad \frac{q}{a} = \frac{(k - \mathcal{A})^2}{Z} \quad (13)$$

verknüpft ist ($a = \text{Wasserstoffradius} = 0,53 \text{ \AA}$; $Z = \text{effektive Kernladung in } A$, für Bogenspektren $= 1$, für Funkspektren $= 2$).

Im Falle II dringt die Bahn für $\nu = 0$ und kleine ν in S ein, ohne aber dort ein neues Maximum zu erzeugen. Läßt man ν anwachsen, so rückt das Perihel nach außen und muß bei einem bestimmten Wert $\nu = \nu'$ die Stelle $r = \varrho_a$ überschreiten, d. h. in den Bereich A übertreten. Für $\nu > \nu'$ haben wir also wieder äußere Bahnen und entsprechende Glieder einer Rydbergserie, für welche Gleichung (13) gilt. Für $\nu < \nu'$ dagegen ist die p_r -Kurve gegenüber

Fall I etwas ins Innere hineingezogen, das Phasenintegral $\oint dr p_r$ und damit auch der Quantendefekt \mathcal{A} infolgedessen bei höheren Seriengliedern etwas vergrößert. Im Falle II erwarten wir also schon eine wenn auch geringfügige Serienanomalie.

Der Fall IV ist insbesondere von Fues¹⁾ und Bohr²⁾ diskutiert worden; wir müssen auf ihn als Gegenstück zu unserem Falle III etwas näher eingehen. Das Phasenintegral $\oint dr p_r$ erscheint gegenüber Fall I

um den Beitrag der inneren Bahnschleife vermehrt; wir bezeichnen denselben mit \mathcal{A}_i ; wegen der Größe der p_r -Werte in J ist er nahezu von ν unabhängig ($\mathcal{A}_{p_r} = -\mathcal{A} \nu / 2 p_r!$). Entsprechend erscheint der Quantendefekt gegenüber dem Sommerfeldschen (13), den wir jetzt mit \mathcal{A}_a bezeichnen, um \mathcal{A}_i vermehrt, und wir haben also eine Rydbergformel mit dem Gesamtdefekt

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_i + \mathcal{A}_a = \mathcal{A}_i + k - \sqrt{Zq/a}.$$

¹⁾ ZS. f. Phys. **12**, 1, 1922.

²⁾ Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923, insbesondere S. 257—259.

Dies Rydbergische Verhalten dauert aber nur so lange, als sich das Aphel der Bahn im Äußeren A befindet. Bei zunehmendem ν muß die Bahn, da das Maximum der p_r^2 -Kurve in J liegt, schließlich ganz in die Schale (J und S) hineingezogen werden. Das radiale Phasenintegral reduziert sich auf seinen inneren Bestandteil (ungefähr \mathcal{A}_i) und ändert sich von dann ab nur noch sehr langsam mit wachsendem ν ; infolgedessen erreicht es seinen nächsten ganzzahligen Wert — wir nennen ihn $h \cdot i$ ($i < \mathcal{A}_i < i + 1$) — im allgemeinen erst bei erheblich größeren ν -Werten, d. h. bei Röntgenfrequenzen, welchen ständig von Atomelektronen durchlaufene Bahnen zugehören. Die Serie besitzt also nur in den Gliedern $n' = \infty$ bis $n' = i + 1$ den Rydbergschen Charakter; für $n' = i, i - 1, \dots, 0$ setzt sie sich in Röntgentermen fort. Die Rydbergformel des optischen Serienteiles lautet:

$$\nu = \frac{R}{[n - \mathcal{A}]^2}, \quad n = k + i + 1, \dots, \infty,$$

oder auch

$$\nu = \frac{R}{[n - \mathcal{A}_a + (i + 1 - \mathcal{A}_i)]^2}, \quad n = k, k + 1, \dots, \infty,$$

wo nach Definition von i

$$0 < i + 1 - \mathcal{A}_i < 1.$$

Ist \mathcal{A} ungefähr $= i + 1$, so läßt sich die Serie aus ihren optischen Gliedern allein von einer Serie äußerer Bahnen (Fall I) kaum unterscheiden. Man kann den Absolutwert von \mathcal{A} nicht ohne weiteres empirisch bestimmen, da eine gleichzeitige Änderung von \mathcal{A} und i um eine ganze Zahl die Serienformel nicht ändert. Bohr ist es gelungen, durch Vergleichung der Spektren chemisch verwandter Elemente jeweils zwischen Fall I und IV zu entscheiden; die absolute Normierung von \mathcal{A} kann dann mittels der Systematik der Röntgenspektren bzw. des periodischen Systems geschehen; diese lehrt uns nämlich die Zahlen i kennen als jeweils höchstes-Radialquantum der die Rydbergserie fortsetzenden Röntgenserie, oder auch als dasjenige Radialquantum, mit welchem die durch ihr Azimutalquantum k charakterisierte Serie in der äußersten Atomschale (S) vertreten ist.

§ 4. Die gebrochene \mathcal{A} -Kurve. Ähnliche und doch wieder eigenartig verschiedene Verhältnisse treffen wir in unserem Falle III an. Wir haben oben bereits beschrieben, wie die p_r -Kurve bei wachsendem ν mit ihrem Minimum auf die Nullachse stößt und sich dabei in zwei Äste spaltet (Fig. 2). Wir verfolgen den Vorgang jetzt etwas genauer. Fig. 4 stellt den zu erwartenden Verlauf der $\mathcal{A}(\nu)$ -

Kurve graphisch dar. Für kleinste ν ist die Serie genau wie in Fall IV rydbergisch mit einem Quanteneffekt $\Delta(0)$, der sich additiv aus einem Sommerfeldschen und einem Schrödingerschen Bestandteil zusammensetzt. Sobald sich aber das Minimum der p_r -Kurve der Nullachse zu nähern beginnt, strebt es dieser beschleunigt entgegen und bewirkt dadurch zunächst eine geringe kontinuierliche Abnahme des Defektes $\Delta(\nu)$. Beim kritischen Wert $\bar{\nu}$ sei

$$\Delta(\bar{\nu} - 0) = \Delta_i + \Delta_a,$$

wo $h \cdot \Delta_i$ den Flächeninhalt $\oint dr p_r$ der inneren Bahnschleife allein bedeuten soll. Sobald ν den Wert $\bar{\nu}$ überschritten hat, tritt entsprechend der Aufspaltung der p_r -Kurve eine Spaltung der Serie in eine optische und eine

Röntgenserie ein. In der Röntgenserie durchläuft die Radialquantenzahlalleganzen Zahlen $< \Delta_i; n' = i, \dots, 0$ (wo wieder $i < \Delta_i < i + 1$); ihre Frequenzen stehen in keinem näheren Zusammenhang zu den optischen Serien. Dagegen kann man die optische Teilserie $\nu > \bar{\nu}$ als Fortsetzung der Serie $\nu < \bar{\nu}$

auffassen, indem man die erwartete diskontinuierliche Verkleinerung von Δ um den Betrag Δ_i bei $\nu = \bar{\nu}$ in Kauf nimmt. Der untere Zweig der $\Delta(\nu)$ -Kurve setzt auf dem Wert

$$\Delta(\bar{\nu} + 0) = \Delta_a$$

ein, und für $\nu > \bar{\nu}$ liegen dann die Verhältnisse genau so, wie sie oben für Fall II geschildert wurden. Bis das Perihel der Bahn ganz aus dem Bereich S herausgetreten ist, nimmt $\Delta(\nu)$ noch ein wenig ab, um schließlich auf dem Sommerfeldschen Wert (13) konstant zu werden.

Wir zeichnen in Fig. 4 außer der $\Delta(\nu)$ -Kurve die Kurvenschar

$$f_n(\nu) = n' + k - \sqrt{R/\nu} = n - \sqrt{R/\nu}$$

ein, deren Schnittpunkte mit der $\Delta(\nu)$ -Kurve nach (6) die ν - und Δ -Werte der Quantenbahnen ergeben. Die Schnittpunkte mit dem unteren Zweig entsprechen den äußeren Bahnen $\nu > \bar{\nu}$ (in der Figur $n = 3, 4$), diejenigen mit dem oberen Zweig den eindringenden Bahnen $\nu < \bar{\nu}$ (in der Figur $n = 9$ bis ∞). Den dazwischen liegenden

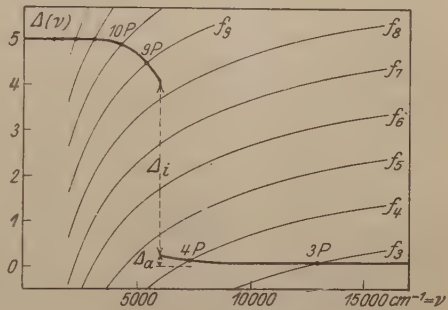


Fig. 4.

f -Kurven ($n = 5, 6, 7, 8$), welche die Δ -Kurve überhaupt nicht schneiden, entsprechen keine Serienterme.

Die absolute Festlegung der Δ - und n -Werte für den unteren Zweig ist dadurch gesichert, daß die Serie in einer Kreisbahn $n' = 0$, $n = k$ endigt. Für den oberen Zweig aber kann die Normierung ähnlich wie im Fall IV nur mittels der zugehörigen Röntgenserie erfolgen, deren maximal vorkommende Radialquantenzahl i (in der Figur = 3) bekannt ist; die Größe des Δ -Sprunges Δ_i ist dann durch $i < \Delta_i < i + 1$ festgelegt, und damit ist der obere Zweig ziemlich eindeutig auf den unteren bezogen.

§ 5. Die alkali-ähnlichen Spektren. Auf der Suche nach Beispielen für unseren theoretischen Serientypus wenden wir uns zunächst an die alkali-ähnlichen Spektren, bei denen wir vor den störenden Einflüssen eines zweiten Serienelektrons sicher sind. Man unterscheidet bekanntlich s -, p -, d -, f -Serien entsprechend den Azimutalquantenzahlen 1, 2, 3, 4; die zugehörigen Halbparameter q sind bzw. ungefähr 1, 4, 9, 16 Wasserstoffradien oder $\frac{1}{2}$, 2, $4\frac{1}{2}$, 8 Å, die entsprechenden Parabelperiheldistanzen etwa $\frac{1}{4}$, 1, $2\frac{1}{4}$, 4 Å. Bei den Funkenspektren dividieren sich diese Zahlen abermals durch 2 (die effektive Kernladung).

Schrödinger setzte in seiner Rechnung (s. o.) für den Radius q des Na-Ions den aus dem Landéschen Kubus ermittelten Wert 0,614 Wasserstoffradien oder 0,327 Å an und wurde dadurch bei der s -Serie auf Fall III geführt ($q/2 < q < q$). Dieser Radius ist aber, wie bereits Fues und van Urk bemerkt haben, viel zu klein, da nach Bohrs Kriterien zu urteilen nicht nur die s -Terme, sondern auch die p -Terme aller Alkalien von Na aufwärts unter Fall IV gehören. Hieraus ist zu schließen, daß das Feld der Schale sich merklich bis zum Halbparameter der p -Bahnen, d. h. bis in einen Kernabstand von ungefähr 2 Å erstreckt; denn andernfalls müßten zum mindesten die Grundbahnen der p -Serien gemäß Fall III äußere Kreisbahnen vom ungefähren Radius 2 Å sein (und die entsprechenden Terme $2p$ müßten nach Bohr in der Richtung Na \rightarrow Cs zunehmen statt abnehmen, wie sie es in Wirklichkeit tun). Für die Ionenradien — wenn man unter diesen die maximalen Apheldistanzen der inneren Elektronenbahnen verstehen will — muß man hiernach Werte von schätzungsweise mindestens 1 bis 1,5 Å annehmen.

Bei Cu und Ag sind nach Bohr die s -Bahnen als eindringende (Fall IV), die p -, d -usw.-Bahnen als äußere Bahnen (Fall I) zu betrachten. Von den p -Termen sind aber bisher nur jeweils die beiden

niedrigsten ($2p$ und $3p$) bekannt. Daß ihnen im Gegensatz zu den entsprechenden Alkalitermen äußere Bahnen zugehören, stimmt zu der bekannten Tatsache, daß die Ionenradien von Cu und Ag erheblich kleiner sind als z. B. diejenigen von K und Rb¹⁾; doch kann der Ionenradius von Ag immerhin groß genug sein, um ein Eindringen der höheren (exzentrischen) p -Bahnen gemäß Fall III zu veranlassen. Eine weitere Erforschung der p -Serie von Ag muß lehren, ob die hiernach zu erwartende Diskontinuität tatsächlich vorhanden ist.

In den Funkenspektren der Erdalkalien gehören die s - und p -Terme wie bei den Alkalien in Gruppe IV, die f -Terme in Gruppe I aber bei den d -Termen sind die Verhältnisse infolge der auf $\frac{1}{2}$ verkleinerten Bahndimensionen verändert. In das kleine Mg^{++} -Ion dringen die d -Bahnen noch nicht ein (Fall I), wohl aber teilweise in das 1,7mal so große¹⁾ Ca^{++} -Ion und vollständig in die mehr als doppelt so großen¹⁾ Sr^{++} - und Ba^{++} -Ionen (Fall IV). Beim Übergang von Mg über Ca, Sr zu Ba führen wir gerade den in Fig. 3 angedeuteten Prozeß der Schalenerweiterung aus; leider wird uns aber der Fall III auch hier vorenthalten, da er gerade bei Ca nicht vorkommen kann. Das Ca-Atom enthält nämlich noch gar keine inneren Bahnen $k=3$; die der optischen d -Serie zugeordnete Röntgenserie ist noch nicht ausgebildet. Daraus muß geschlossen werden, daß die p_r^2 -Kurve des d -Terms $\nu=0$ bei Ca im Schaleninnern noch gar kein oder doch nur ein sehr schwach ausgebildetes Maximum besitzt [das Glied $-k^2 h^2 / 4 \pi^2 r^2$ überwiegt in (10) wegen des hohen k -Wertes; \mathcal{A}_i ist Null oder beinahe Null], so daß man gar keine oder nur eine geringe Diskontinuität in der $\mathcal{A}(\nu)$ -Kurve, ähnlich wie in Fall II, zu erwarten hat. In der Tat sind die fünf bekannten Glieder der diffusen Nebenserie von Ca^+ normal ritzisch.

Leider fehlt uns wiederum die Serienkenntnis in den Funkenspektren von Zn, Cd und Hg. Da Cd^{++} ungefähr die gleiche Ionengröße hat wie Ca^{++} ¹⁾, andererseits aber bei Cd eine aus zwei Gliedern $n'=0$ und 1 bestehende Röntgen- d -Serie ($k=3$, $n=3, 4$) existiert, erwarten wir bei Cd^+ eine diffuse Nebenserie vom „gebrochenen“ Typus, mit einer \mathcal{A} -Diskontinuität (\mathcal{A}_i), die wegen i ($=$ maximales n' der Röntgenserie) $= 1$ zwischen 1 und 2 liegen dürfte. Die Prüfung dieser Vermutung muß ebenso wie im Falle der Hauptserie von Ag späteren experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

¹⁾ Vgl. etwa Fig. 5 bei H. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 390, 1921.

§ 6. Die erdalkali-ähnlichen Spektren. Bei den Spektren der Systeme mit zwei Valenzelektronen begegnen wir einer Klasse von Termanomalien, die dem von uns erwarteten Typus in gewisser Weise ähnlich sehen. Wir geben in Fig. 5 die Δ -Kurven von fünf Serien wieder: der P -Serien von Ca, Sr, Hg, der d -Serie von Ca und der f -Serie von Al^+ . Hierzu folgender Kommentar. Die Δ -Kurve des Ca- d -Terms ist zwecks richtiger Normierung um eine Einheit nach oben verschoben zu denken (Vergrößerung der n - und Δ -Werte um 1).

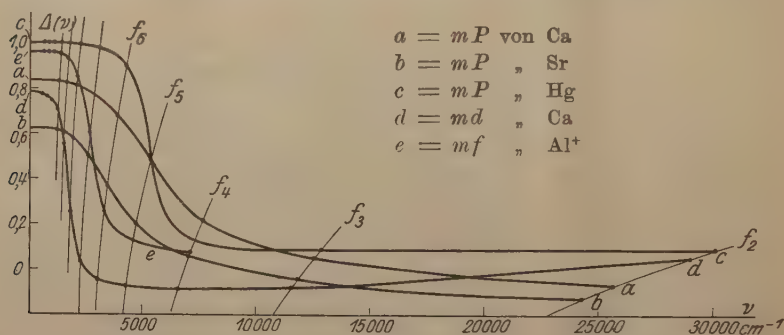


Fig. 5.

Der P -Term von Hg ist auch von Paschen¹⁾ als anomal gekennzeichnet worden; unsere Deutung und Anordnung der verschiedenen Serienterme weicht aber noch etwas von der seinigen ab. Wir bezeichnen die Paschenschen Terme $4P$, $5P$ usw. mit $5P$, $6P$ usw. und verlegen die entsprechenden Δ -Werte um eine Einheit nach oben (wir werden aber die endgültige Normierung nachher nochmals in anderer Weise vornehmen). An Stelle des Paschenschen Termes $4P$ fügen wir dann einen neuen Term

$$4P = 7319,0 \text{ cm}^{-1}$$

ein, der sich den Termen $2P$ und $3P$ entsprechend der Ritzschen Formel gut anschließt (s. u.) und durch zwei Kombinationen²⁾

$$2S - 4P = 12934,0 \text{ cm}^{-1}, \quad 2s - 4P = 14510,8 \text{ cm}^{-1}$$

belegt wird, die von G. Wiedmann³⁾ im Rot gemessen worden sind ($\nu_{\text{beob.}} = 12934,0$, Intensität 6, bzw. 14507 , Intensität 1).

¹⁾ Ann. d. Phys. **35**, 874, 1911 und **42**, 841, 1913.

²⁾ Die Termwerte $2S$ und $2s$ sind entnommen aus Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin 1922.

³⁾ Ann. d. Phys. **38**, 1045, 1912.

In seiner jüngst erschienenen Arbeit über das Al^+ -Spektrum¹⁾ hebt Paschen den anomalen Charakter der Al^+ - f -Serie hervor und knüpft daran die Bemerkung, daß diese Anomalie wohl durch das Eindringen der exzentrischen Bahnen in Regionen geringerer Abschirmung erklärt werden könne. Doch scheint uns gerade in diesem Falle die Deutung der Anomalie im Sinne des Falles III nicht zulässig, da bereits die d -Serie, wie Paschen selbst erwähnt, den Charakter des Falles I trägt und die f -Bahnen a fortiori außerhalb bleiben müssen. Serienanomalien der in Fig. 5 beschriebenen Art können demnach offenbar auch in Wechselwirkungen der Serienelektronen ihre Ursache haben, und es scheint keineswegs sicher, daß überhaupt eine der in Fig. 5 gezeichneten \mathcal{A} -Kurven im Sinne unseres Falles III zu deuten ist.

Nichtsdestoweniger kann man beispielsweise die anomale d -Serie von Ca nach Art des oben über die Ca^+ - d -Serie Ausgeführten zu verstehen suchen. Am ehesten dürfte Fall III in der P -Serie von Hg vorliegen. Beachtet man, daß die Röntgen- P -Serie ($k = 2$) bei Hg von $n' = 0$ bis $n' = i = 3$ geht, bei Bi (drei Schritte vorwärts im periodischen System) aber schon bis $n' = 4$ geht, so wird man die Größe der Diskontinuität \mathcal{A}_i zwischen 3 und 4 aber näher bei 4 liegend schätzen; der obere \mathcal{A} -Zweig ist also aus seiner Lage in Fig. 5 noch um vier Einheiten (gegenüber Paschens Normierung um fünf Einheiten) nach oben zu verlegen. Die Zahlenverhältnisse in Fig. 4, an welcher wir den Sachverhalt theoretisch erläuterten, sind dem Beispiel der P -Serie von Hg angepaßt.

Diese Deutung der Hg- P -Serie wird noch dadurch gestützt, daß sie auf einen vernünftigen Radius für das Hg^{++} -Ion schließen läßt. Aus dem Umstande, daß der \mathcal{A} -Wert für $4P$ (0,128) gegen diejenigen von $2P$ (0,091) und $3P$ (0,082) schon etwas gewachsen ist, ist zu schließen, daß die Bahn $4P$ ($k = 2$, $n' = 2$, $n = 4$) als erste gerade streifend in den Atomrumpf eindringt. Ihre Periheldistanz ist aber $q/(1 + \sqrt[3]{4}) = 0,536 \cdot q$ und ergibt sich, wenn man q nach (13) mittels des \mathcal{A} -Wertes 0,082 von $3P$ berechnet, zu 1,97 Wasserstoffradien oder $1,05 \text{ \AA}$. Wir schätzen danach den Radius des Hg^{++} -Ions auf etwa 1 \AA .

Zusammenfassend können wir sagen: Unter gewissen Bedingungen für die relativen Größen von Atomrumpf und Serienbahnen muß man erwarten, daß von den Bahnen, die einer optischen Serie

¹⁾ Ann. d. Phys. **71**, 537, 1923.

zugehören, nur die stärker exzentrischen in den Rumpf eindringen, die kreisähnlichen aber außerhalb bleiben. Dem entspricht eine diskontinuierliche Änderung des Quantendefektes. Die erwähnten Bedingungen sind eng genug, um die erwartete Serienanomalie als einen Ausnahmefall zu kennzeichnen. In der Tat können wir Anomalien in den alkali-ähnlichen Spektren nach unserer Kenntnis von den Ionenradien nur in der Hauptserie des Ag-Bogenspektrums und in der diffusen Nebenserie des Cd-Funkenspektrums erwarten; die beiden Serien sind aber bisher nicht erforscht. Das beste bekannte Beispiel für unseren anomalen Serientypus bildet die *P*-Serie von Hg, nachdem wir sie in etwas anderer Weise als Paschen geordnet haben.

München, Institut für theoretische Physik, August 1923.

Bemerkung über den „Sama-Zustand“.

Von E. Gehrcke in Charlottenburg.

(Eingegangen am 5. September 1923.)

Kürzlich ist aus Anlaß einer Arbeit des Herrn v. Dallwitz-Wegner¹⁾ über den „Sama-Zustand der Materie“ von verschiedenen Seiten²⁾ das Wort ergriffen worden, um in einer Sache, die bereits Gegenstand des Streites zwischen Loschmidt und Boltzmann gewesen ist, ein Urteil zu fällen. Wie bei Loschmidt und Boltzmann ist ein gewisser Eifer in der Erörterung der aufgeworfenen Frage erkennbar, ein Zeichen dafür, daß augenscheinlich an einem grundlegenden Punkte der Physik und Technik gerührt wird. Ich möchte mir erlauben, meine eigene Stellungnahme zu der Sache hier zum Ausdruck zu bringen, indem ich folgende Ausführungen meiner Schrift: Physik und Erkenntnistheorie, Teubner, Leipzig 1921, wiedergebe. Es heißt daselbst auf S. 111:

„Der Umstand, daß die Entropie eine Kollektivgröße ist, liegt im Grunde auch dem interessanten gelehrten Streit zwischen Loschmidt und Boltzmann zugrunde. Der erstere behauptete, es sei möglich, mittels einzelner oder weniger Gasmoleküle Wärme von einem Körper mit niedriger zu einem solchen mit höherer Temperatur überzuführen, der letztere wies durch Rechnung nach, daß bei sehr vielen, quasi unendlich vielen Gasmolekülen ein solcher Übergang nicht möglich sei. Daß der Loschmidtsche Gedanke sich auf Einzelgegenstände, die Berechnungen Boltzmanns auf Kollektivgegenstände bezog, ist augenscheinlich den Zeitgenossen des Streites unbemerkt geblieben. Wie auch in der neuesten physikalischen Literatur unbeachtet zu bleiben pflegt, daß der Entropiebegriff nur näherungsweise definiert ist, und daß der zweite Hauptsatz, so weitgehend sein Bereich für Vorgänge mit sehr großen Anzahlen von Molekülen gehen mag, doch nur näherungsweise gültig ist, und nur für sehr große Molekülzahlen. Für geringe Molekülzahlen gilt der zweite Hauptsatz so ungenau, daß er als praktisch ungültig anzusehen ist. Der zweite Hauptsatz ist demnach nicht von der universellen, alle Naturvorgänge umfassenden Bedeutung wie der erste Hauptsatz, denn er erstreckt sich überhaupt nur

¹⁾ ZS. f. Phys. 15, 280, 1923.

²⁾ Von den Herren Jäger, ebenda 17, 79; v. Dallwitz-Wegner, ebenda S. 82; Jäger, ebenda S. 84; Weickmann, ebenda S. 251; Anderson, ebenda S. 252.

auf spezielle Erscheinungen der Wärme. Er ist also eigentlich kein Hauptsatz, sondern ein Nebensatz. Ebenso ist auch ein perpetuum mobile zweiter Art für wenige Moleküle als herstellbar, für viele Moleküle ebenfalls als herstellbar, für ungeheuer viele Moleküle als praktisch nicht mehr herstellbar anzusehen. Die Unmöglichkeit, ein perpetuum mobile zweiter Art zu bauen, besteht also nicht grundsätzlich, sondern bezieht sich nur auf den Näherungsgrad der technischen Herstellung.“

Der hier dargelegten Auffassung entsprechend habe ich mich auch in der Bearbeitung der dritten Auflage von Drudes Optik, die leider vorläufig nicht neu erscheinen kann, auf S. 484 bis 485 geäußert. Endlich möchte ich in diesem Zusammenhang bemerken, daß doch auch das Maxwellsche Verteilungsgesetz¹⁾ nur eine näherungsweise, und keine strenge Gültigkeit beanspruchen kann.

¹⁾ Bezüglich ausführlicherer Begründung vgl. Verhandl. d. D. Phys. Ges. **15**, 669, 1913.

Zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküls¹⁾.

Von L. Nordheim in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1923.)

Während man heute bereits eine recht weitgehende Kenntnis von dem Aufbau der Atome und eine ziemlich genaue Anschauung ihrer Struktur besitzt, liegen die Verhältnisse bei den Molekülen viel ungünstiger. Infolge der mechanischen Schwierigkeiten ist man kaum in der Lage, genauere Aussagen über den Verlauf der Bahnen der Leucht- und Bindungselektronen zu machen, und der Mechanismus der Bindung ist demnach noch weitgehend unbekannt.

Einzig für das Wasserstoffmolekülion hat sich die Theorie durchführen lassen²⁾, da es in sehr guter Näherung ein Beispiel für das Zweizentrenproblem darstellt. Leider ist jedoch bislang ein Vergleich mit der Erfahrung infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht möglich gewesen.

Günstiger ist die Sachlage für das nächst einfache System, das neutrale Wasserstoffmolekül, das aus zwei Kernen und zwei Elektronen besteht. Zunächst ist aus der Theorie der spezifischen Wärmen sein Trägheitsmoment im Normalzustand, und damit der Kernabstand ziemlich genau bekannt. Er beträgt etwa $0,5 \cdot 10^{-8}$ cm, das ist $0,93 \cdot a$ (a = Radius des ersten Bohrschen Kreises im Wasserstoffatom). Diese Zahl kann als relativ sicher gelten, besonders da aus dem Viel linienspektrum fast genau der gleiche Wert folgt³⁾. Ferner kennen wir die Dissoziationswärme und damit die Bindungsenergie, wenn auch noch mit erheblicher Unsicherheit. Nach den Elektronenstoßversuchen von Franck und seinen Mitarbeitern⁴⁾ ist wohl als wahrscheinlichster Wert für die Dissoziationsspannung 2,9 Volt anzusehen; dem entspricht eine Dissoziationswärme von etwa 69 kcal/Mol und eine Bindungsenergie von $23 R h$ (wo $R = \frac{4 \pi^2 m e^4}{h^3}$ die Rydbergkonstante und h das Wirkungsquantum ist).

Andere Prüfungsmöglichkeiten, wie z. B. die Untersuchung der dielektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften kommen zur-

¹⁾ Zweiter Teil der Göttinger Dissertation des Verfassers.

²⁾ W. Pauli jr., Ann. d. Phys. 68, 177, 1922; K. F. Niessen, Dissertation Utrecht, 1922.

³⁾ Siehe z. B. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 535.

⁴⁾ V. v. Keussler, ZS. f. Phys. 14, 19, 1923.

zeit wegen der Unsicherheit der zugrundeliegenden Theorien weniger in Betracht.

Die mechanischen Verhältnisse bei dem H_2 -Molekül sind allerdings schon sehr verwickelt, und es ist daher nicht möglich, alle überhaupt existierenden Bewegungstypen systematisch zu studieren, und dann erst die Entscheidung zu treffen, sondern man wird sich stets damit begnügen müssen, besondere mathematisch oder physikalisch ausgezeichnete Modelle zu untersuchen.

Das erste und einfachste ist das bekannte Modell von Bohr und Debye. Da seine Bindungsenergie jedoch zu klein ist, sie beträgt etwa $0,20 R.h$, entspricht also einer Dissoziationswärme von 61 cal, sein Kernabstand dagegen deutlich zu groß, nämlich gleich $1,1.a$, so wird es jetzt allgemein verworfen¹⁾. Seiner Labilität gegenüber kleinen Störungen ist dagegen kaum ein großes Gewicht beizulegen, da man, wie wir zeigen werden, doch auf alle Fälle den Stabilitätsbegriff der gewöhnlichen Mechanik aufgeben muß.

Einen anderen Vorschlag hat Lenz²⁾ gemacht. Es sollen sich die Elektronen um ihre Kerne in ein und derselben Ebene in entgegengesetztem Sinne bewegen, so daß das kinematische Bild etwa das eines Fahrrades mit entgegengesetzt laufenden Rädern ist. Er hat jedoch keine näheren Berechnungen veröffentlicht. Wir werden dies Modell, sowie das von Bohr, als Spezialfälle eines allgemeineren Problems mit besprechen.

Einem neuen fruchtbaren Gedanken hat in letzter Zeit Born³⁾ in einer Zuschrift an die Naturwissenschaften Ausdruck gegeben. Es soll nicht mehr irgend ein einfacher Bewegungstypus willkürlich herausgesucht, sondern ganz allgemein das Problem in Angriff genommen werden, was geschieht, wenn zwei H-Atome im Normalzustand adiabatisch einander genähert werden. Diese mehr genetische Betrachtungsweise, die auch allein imstande sein kann, Aufschlüsse über den Bindungsprozeß selbst zu geben, entspricht dem Standpunkt von Bohr in der Atomforschung, der ihn bei dem Aufbau des periodischen Systems zu so großen Erfolgen geführt hat. Mit ihrer Hilfe gelangt man, wie Born bereits angedeutet hat, zwangsläufig zu gewissen einfachen Modellen, die in dieser Arbeit einer näheren Diskussion unterzogen werden sollen.

Das Resultat ist leider, wie gleich hier vorweggenommen sei, im wesentlichen negativ. Es scheint nicht möglich, auf adiabatischem

¹⁾ Vgl. Sommerfeld, Atombau, S. 93 und 728.

²⁾ W. Lenz. Verh. d. D. Phys. Ges. **31**, 632, 1919.

³⁾ M. Born, Naturw. **10**, 677, 1922.

Wege zu einem befriedigenden Modell des H_2 -Moleküls zu gelangen. Auf die Konsequenzen dieses Ergebnisses werden wir am Schluß noch zurückzukommen haben.

Für die Untersuchung bedienen wir uns der Methode der Störungsrechnung, die in ihren Grundzügen als bekannt vorausgesetzt sei¹⁾. Ferner brauchen wir einige Sätze über entartete Systeme von Born und Heisenberg²⁾ und vom Verfasser³⁾, die hier kurz zusammengestellt seien.

Um die Störungsrechnung anwenden zu können, hat man zunächst für das ungestörte System kanonisch konjugierte Winkel- und Wirkungsvariable $w_1, \dots, w_r, J_1, \dots, J_r$ (r = Zahl der Freiheitsgrade) einzuführen. In ihnen erhalte die Hamiltonsche Funktion die Form

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots,$$

wo H_0 nur von den J_k abhängt, $H_1, H_2 \dots$ in den w_k periodisch sind, und λ einen passenden Entwicklungsparameter bedeutet. Die Störungsenergie in erster Näherung ist dann bekanntlich gleich dem Mittelwert von H_1 genommen über die w_k

$$H_1 = \int_0^1 \dots \int_0^1 H_1 dw_1 \dots dw_r.$$

Schwierigkeiten entstehen nur bei der sogenannten Entartung, und zwar hat man drei Fälle zu unterscheiden:

1. Gewöhnliche Entartung: H_0 ist von einigen J_k , zum Beispiel $J_{s+1} \dots J_r$, unabhängig. Infolgedessen werden die Größen

$$\nu_i^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_i} = 0 \quad (i = s+1, \dots, r),$$

und es treten dann im gestörten System sogenannte säkulare Störungen auf (s. Born und Pauli, l. c.).

2. Zufällige Entartung: Die ν_i^0 ($i = s+1, \dots, r$) sind im allgemeinen von 0 verschieden und verschwinden nur für ganz bestimmte Werte der J_k , wie z. B. in dem Mehrkörperproblem bei einer Kommenzurabilität der Planetenbahnen. Es bestehen dann im ungestörten System bei den entsprechenden Anfangsbedingungen Phasenbeziehungen, d. h. die w_{s+1}, \dots, w_r haben irgendwelche konstante Werte. Um ein solches System mit Berücksichtigung der Quantenbedingungen zu integrieren, geben Born und Heisenberg, l. c., folgende Vorschrift für die erste Näherung: Man behandle die w_{s+1}, \dots, w_r zunächst als kon-

1) Siehe z. B. M. Born und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.

2) M. Born und W. Heisenberg, ebenda **14**, 44, 1923.

3) L. Nordheim, ebenda **17**, 316, 1923.

stante Parameter und führe die Störungsrechnung für die übrigen Variablen in der gewöhnlichen Weise durch. Hiernach hängt also die Störungsenergie erster Ordnung \bar{H}_1 noch von $w_{s+1}, \dots w_r$ ab. Die Werte der letzteren bestimme man aus den Gleichungen

$$\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial w_{s+1}} = 0, \dots \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial w_r} = 0,$$

also derart, daß die Störungsenergie ein Extremum wird. Die $w_{s+1}, \dots w_r$ sind ebenfalls in dem gestörten System konstant, und es herrschen auch in ihm strenge Phasenbeziehungen. Die so erhaltenen Lösungen, es werden im allgemeinen mehrere sein, sind hinsichtlich Phasenbeziehungen stabil oder instabil, je nachdem die Größen $\bar{H}_1 : \frac{\partial^2 H_0}{\partial \bar{J}_i^2}$ ein Minimum oder ein Maximum annehmen.

3. Grenzentartung: Einige J_k nehmen im ungestörten System die Grenzwerte einer Realitätsbedingung an, z. B. sei $J_r \leq J_{r-1}$. Bei uns werden z. B. Kreise als Grenzfall der Keplerellipsen als Ausgangsbahnen auftreten. Man muß in diesem Fall die Störungsfunktion nach den von Poincaré eingeführten kanonischen Variablen

$$\xi = \sqrt{\frac{J_{r-1} - J_r}{\pi}} \sin 2\pi w_r, \quad \eta = \sqrt{\frac{J_{r-1} - J_r}{\pi}} \cos 2\pi w_r,$$

$$J_{r-1}^* = J_{r-1}, \quad w_{r-1}^* = w_{r-1} + w_r$$

entwickeln, und kann dann durch eine geeignete, vom Verfasser, l. c., näher beschriebene Transformation zu neuen Variablen ξ^*, η^* übergehen, in denen die linearen Glieder in der Störungsfunktion herausfallen. Infolgedessen wird nach den kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\xi^*}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \eta^*} \Big|_{\xi^*=0, \eta^*=0} = 0, \quad \frac{d\eta^*}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \xi^*} \Big|_{\xi^*=0, \eta^*=0} = 0,$$

und es ist also $\xi^* = 0, \eta^* = 0$ eine strenge Lösung auch des gestörten Systems. Sie stellt eine Art periodischer Lösung im Sinne von Poincaré dar, da die zugehörige Bahnkurve nur ein $r-1$ dimensionales Gebiet im Lagenraum erfüllt. Für die Durchführung der Rechnung ist noch zu unterscheiden, ob die Mittelwerte der Koeffizienten der linearen Glieder von ξ und η über die $w_1 \dots w_{r-1}$ in der Störungsfunktion erster Ordnung verschwinden oder nicht. Im ersten Fall lehnt sich die periodische Lösung an Kreis-, im zweiten an Ellipsenbahnen an.

Kombiniert sich ferner die Grenzentartung mit den anderen Entartungen, so braucht man, das ist zunächst für uns das wichtigste Ergebnis, für die Auswahl der Bahntypen die ξ, η -Glieder gar nicht

zu berücksichtigen, und darf also genau so rechnen, als ob nur Kreisbahnen möglich wären. Die Abweichungen von ihnen sind erst bei einer genaueren Energieberechnung mit in Betracht zu ziehen. Alle diese Fragen sind in der genannten Arbeit des Verfassers ausführlich behandelt.

§ 1. Die möglichen Typen für großen Kernabstand. Nach dem zu Anfang gegebenen Prinzip der Untersuchung sind zunächst die gegenseitigen Störungen zweier H-Atome in größerer Entfernung zu berechnen. Der Kernabstand d sei so groß, daß jedes Elektron um einen Kern allein rotiere, und als Ausgangssystem demnach die gewöhnlichen Keplerellipsen dienen können. Die Mitbewegung der Kerne braucht wegen ihrer überwiegenden Masse nicht mit berücksichtigt zu werden.

Um später zu den wirklichen Modellen zu gelangen, ist d in der Störungsrechnung als Parameter zu behandeln, und zum Schluß aus der Gleichgewichtsbedingung zu bestimmen, daß die Kraft auf die Kerne im Mittel verschwinden soll. Äquivalent hiermit ist die Forderung, daß die Energie als Funktion von d ein Extremum sei, wobei nur solche Zustände als stabil betrachtet werden können, für die dies Extremum ein wirkliches Minimum ist, da sonst bei der kleinsten Störung das Modell auseinanderfliegen würde.

Für die Anwendung der Störungstheorie ist zuerst die Energie des ganzen Systems als Funktion der Winkelvariablen der Keplerbewegung der einzelnen Elektronen auszudrücken. Wir bezeichnen die auf das erste Elektron bezüglichen mit $w_1, w_2, w_3, J_1, J_2, J_3$, während wir die des zweiten durch einen Strich unterscheiden: $w_1' \dots J_1' \dots$. Ihre geometrische Bedeutung ist bekanntlich:

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= \text{mittlere Anomalie,} \\ w_2 &= \text{Länge des Perihels vom aufsteigenden Knoten,} \\ w_3 &= \text{Knotenlänge von einer festen Achse aus,} \\ J_1 &= \sqrt{m e^2 a} = \sqrt{\frac{-2 \pi^2 m e^4}{\text{Energie}}}, \\ J_2 &= \sqrt{m e^2 a (1 - \varepsilon^2)} = 2 \pi \cdot \text{Drehimpuls,} \\ J_3 &= \sqrt{m e^2 a (1 - \varepsilon^2)} \cos i = 2 \pi \cdot \text{Drehimpuls um die Polarachse.} \end{aligned} \right\} (1)$$

Dabei bedeute:

a = die große Halbachse der Bahnellipse,

ε = die Exzentrizität der Bahnellipse,

i = den Winkel zwischen Bahnnormale und Polarachse.

Als Polarachse wählen wir naturgemäß die Kernverbindungsline.

Die Energie setzt sich zusammen aus denen der ungestörten Keplerbewegungen

$$H_0 = -\left(\frac{A}{J_1^2} + \frac{A}{J_1'^2}\right), \quad A = 2\pi^2 e^4 m,$$

der potentiellen Energie $\frac{e^2}{d}$ der Kerne aufeinander, der gegenseitigen potentiellen Energie Φ der beiden Elektronen und endlich der potentiellen Energien $-\Psi$ und $-\Psi'$ der Kerne auf die Elektronen des anderen Systems. Insgesamt wird also

$$H = -\left(\frac{A}{J_1^2} + \frac{A}{J_1'^2}\right) + \frac{e^2}{d} + \Phi - \Psi - \Psi'. \quad (2)$$

Legt man durch jeden Kern ein rechtwinkliges Koordinatensystem, derart, daß die z - und z' -Achse in die Richtung der Kernverbindungs-

linie fallen, und zwar im gleichen Sinn, während die x - und x' - und die y - und y' -Achsen einander parallel sind, und beschreibt die Lage jedes Elektrons in seinem eigenen Koordinatensystem (Fig. 1), so wird

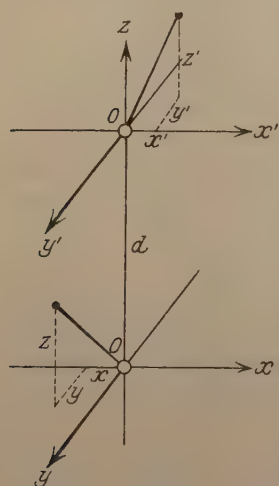


Fig. 1.

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \frac{e^2}{\sqrt{(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z+d)^2}}, \\ \Psi &= \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + (d-z)^2}}, \\ \Psi' &= \frac{e^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (d+z)^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ist d groß gegenüber den Elektronenbahnen, wie wir es zunächst voraussetzen, so kann man nach $\frac{a}{d}$ entwickeln, wodurch

sich alles sehr vereinfacht. Für die Konstruktion des wirklichen Modells reicht dies Verfahren naturgemäß nicht aus, da für dieses eben, wie bereits erwähnt, d sehr nahe gleich a wird, so daß man die Annäherung noch besonders zu untersuchen hat, wobei mit den allgemeinen Ausdrücken (3) zu rechnen ist.

Setzen wir

$$R^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2; \quad \cos Q = \frac{z-z'}{R},$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2; \quad \cos \vartheta = \frac{z}{r},$$

$$r'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2; \quad \cos \vartheta' = \frac{z'}{r'},$$

so wird

$$\Phi = \frac{e^2}{d} \frac{1}{\sqrt{\frac{R^2}{d^2} - \frac{2R}{d} \cos \Theta + 1}} = \frac{e^2}{d} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R^n}{d^n} P_n(\cos \Theta),$$

$$\Psi = \frac{e^2}{d} \frac{1}{\sqrt{\frac{r^2}{d^2} - \frac{2r}{d} \cos \vartheta + 1}} = \frac{e^2}{d} \sum_0^{\infty} \frac{r^n}{d^n} P_n(\cos \vartheta),$$

$$\Psi' = \frac{e^2}{d} \frac{1}{\sqrt{\frac{r'^2}{d^2} + \frac{2r'}{d} \cos \vartheta' + 1}} = \frac{e^2}{d} \sum_0^{\infty} (-1)^n \frac{r'^n}{d^n} P_n(\cos \vartheta').$$

Dabei bedeuten die P_n die gewöhnlichen Legendreschen Kugelfunktionen. Insgesamt erhält man also (e^2/d hebt sich gegen die Anfangsglieder der Entwicklung):

$$H = -\left(\frac{A}{J_1^2} + \frac{A}{J_1'^2}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^2}{d^{n+1}} \{R^n P_n(\cos \Theta) - r^n P_n(\cos \vartheta) - (-1)^n r'^n P_n(\cos \vartheta')\}.$$

Nun hat man

$$P_1(x) = x; \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1); \quad P_3(x) = \frac{1}{2}x(5x^2 - 3) \dots$$

und demnach

$$R \cdot P_1(\cos \Theta) = z - z',$$

$$R^2 \cdot P_2(\cos \Theta) = \frac{1}{2} \{2(z - z')^2 - (x - x')^2 - (y - y')^2\},$$

$$R^3 \cdot P_3(\cos \Theta) = \frac{1}{2} (z - z') \{2(z - z')^2 - 3(x - x')^2 - 3(y - y')^2\}.$$

Mit diesen Werten wird endlich die Energiefunktion (2)

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H_1 + H_2 + \dots, \\ H_0 &= -\left(\frac{A}{J_1^2} + \frac{A}{J_1'^2}\right), \\ H_1 &= \frac{e^2}{d^3} (xx' + yy' + 2zz'), \\ H_2 &= \frac{3e^2}{2d^4} \{ (x^2 + y^2)z' - (x'^2 + y'^2)z \\ &\quad - (z' - z)[2(xx' + yy') - zz'] \}. \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Störungsfunktion ist also eine ganze rationale Funktion der rechtwinkligen Koordinaten, wobei H_1 die sehr einfache Form erhält

$$H_1 = \frac{e^2}{d^3} (xx' + yy' - 2zz'). \quad (4a)$$

Hierin sind die bekannten Entwicklungen der kartesischen Koordinaten als Funktionen der Winkelvariablen (1) einzuführen, womit der Ausgangspunkt der Störungsrechnung gewonnen ist.

Vorher ist jedoch noch den Entartungen Rechnung zu tragen, und zwar liegt gleichzeitig sowohl Grenzentartung als auch zufällige Entartung vor.

Bei einem isolierten H-Atom ist nach den jetzigen Vorstellungen, solange wenigstens die Relativität vernachlässigt wird, quantentheoretisch nur J_1 festgelegt, während die Exzentrizität noch willkürlich bleibt, da die Bewegung auch für beliebige Werte der letzteren stets rein periodisch ist. Sobald jedoch irgendwelche Störungskräfte wirken, in deren Ausdruck J_2 explizite auftritt, ist auch dieses zu quanteln. Gehen wir insbesondere vom Normalzustand, also $J_1 = 1.h$ aus, so erreicht J_2 mit ebenfalls $1.h$ seinen größtmöglichen Grenzwert. Dementsprechend sind nicht J_2 und w_2 , sondern nach den Ausführungen der Einleitung

$$\left. \begin{aligned} J_1^* &= J_1, & w_1^* &= w_1 + w_2 \\ \xi &= \sqrt{\frac{J_1 - J_2}{\pi}} \sin 2\pi w_2; & \eta &= \sqrt{\frac{J_1 - J_2}{\pi}} \cos 2\pi w_2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

einzuführen, und die Störungsfunktion nach diesen Variablen zu entwickeln.

Die hierzu nötigen Formeln lassen sich z. B. aus Charlier¹⁾ durch leichte Umrechnung entnehmen. Man erhält für die rechtwinkligen Koordinaten

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 \cos 2\pi w_3 - y_0 \sin 2\pi w_3 \cos i, \\ y &= x_0 \sin 2\pi w_3 + y_0 \cos 2\pi w_3 \cos i, \\ z &= y_0 \sin i. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

x_0, y_0 sind rechtwinklige Koordinaten in der Bahnebene, wobei die x_0 -Achse durch das Perihel gelegt ist. Formeln (6) bedeuten nur eine Drehung des Koordinatensystems. Für x_0 und y_0 gelten bis auf

¹⁾ O. V. Charlier, *Mechanik d. Himmels* (Leipzig 1902/1907), Bd. I, S. 210 ff., 320 ff.

Glieder dritten und höheren Grades in ξ , η (wir lassen die Sterne an J_1 und w_1 wieder fort) die Formeln

$$\begin{aligned}
 x_0 &= k J_1^2 \left\{ \cos 2\pi w_1 + -\frac{\xi}{J_1} \cdot (1 + \sin^2 2\pi w) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\eta}{\sqrt{\frac{J}{2\pi}}} \sin 2\pi w \cos 2\pi w - \frac{3\xi^2\pi}{J_1} \sin^2 2\pi w \cos 2\pi w \right. \\
 &\quad + \frac{\pi\xi\eta}{J_1} \sin 2\pi w (5 - 6 \sin^2 2\pi w) \\
 &\quad \left. + \frac{\pi\eta^2}{J_1} \cos 2\pi w (-2 + 3 \sin^2 2\pi w) \right\} \\
 y_0 &= k J_1^2 \left\{ \sin 2\pi w_1 - \frac{\xi}{\sqrt{\frac{J}{2\pi}}} \sin 2\pi w \cos 2\pi w \right. \\
 &\quad + \frac{\eta}{\sqrt{\frac{J}{2\pi}}} (2 - \sin^2 2\pi w) + \frac{\pi\xi\eta}{J_1} \cos 2\pi w (-1 + 6 \sin^2 2\pi w) \\
 &\quad + \frac{\pi\xi^2}{J_1} (1 - 3 \sin^2 2\pi w) \sin 2\pi w \\
 &\quad \left. - \frac{3\pi\eta^2}{J_1} \sin 2\pi w (1 - \sin^2 2\pi w) \right\} \\
 k &= \frac{1}{4\pi^2 e^2 m}; \quad k J_1^2 = a.
 \end{aligned}$$

Analoge Ausdrücke gelten für x' , y' , z' .

Für die Auswahl der quantentheoretisch möglichen Bewegungen reicht es wie erwähnt hin, die von den ξ , η freien Glieder allein zu berücksichtigen, also mit Kreisbahnen zu rechnen. Nur diesem Umstand ist es übrigens zu danken, daß sich unser Problem weiter behandeln läßt, da sonst die Störungsfunktion ein sehr komplizierter Ausdruck würde, der auf keine Weise zu separieren ist.

In dieser Näherung wird aus (6)

$$\left. \begin{aligned}
 x &= a \{ \cos 2\pi w_1 \cos 2\pi w_3 - \sin 2\pi w_1 \sin 2\pi w_3 \cos i \}, \\
 y &= a \{ \cos 2\pi w_1 \sin 2\pi w_3 + \sin 2\pi w_1 \cos 2\pi w_3 \cos i \}, \\
 z &= a \sin 2\pi w_1 \sin i.
 \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

Zufällige Entartung ist vorhanden, da im ungestörten System sowohl die mittleren Bewegungen $\frac{dw_1}{dt}$ und $\frac{dw'_1}{dt}$, als auch die Prä-

zessionen¹⁾ der Knotenlinien $\frac{dw_3}{dt}$ und $\frac{dw'_3}{dt}$ einander gleich sind, und zwar sind letztere beide Null. Man hat also zunächst Variable mit der mittleren Bewegung Null einzuführen, etwa durch die kanonische Transformation

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} w_1, w'_1, J_1, J'_1 \\ w_3, w'_3, J_3, J'_3 \end{aligned} \right\} &\rightarrow \left. \begin{aligned} \bar{w}_1, \bar{w}'_1, \bar{J}_1, \bar{J}'_1 \\ \bar{w}_3, \bar{w}'_3, \bar{J}_3, \bar{J}'_3 \end{aligned} \right\} \quad (7) \\ \left. \begin{aligned} w_1 = \bar{w}_1 + \bar{w}'_1 \quad J_1 = \frac{\bar{J}_1 + \bar{J}'_1}{2} \\ w'_1 = \bar{w}_1 - \bar{w}'_1 \quad J'_1 = \frac{\bar{J}_1 - \bar{J}'_1}{2} \end{aligned} \right\} &\left. \begin{aligned} w_3 = \bar{w}_3 + \bar{w}'_3 \quad J_3 = \frac{\bar{J}_3 + \bar{J}'_3}{2} \\ w'_3 = \bar{w}_3 - \bar{w}'_3 \quad J'_3 = \frac{\bar{J}_3 - \bar{J}'_3}{2} \end{aligned} \right\} \\ \left. \begin{aligned} \bar{w}_1 = \frac{w_1 + w'_1}{2} \quad \bar{J}_1 = J_1 + J'_1 \\ \bar{w}'_1 = \frac{w_1 - w'_1}{2} \quad \bar{J}'_1 = J_1 - J'_1 \end{aligned} \right\} &\left. \begin{aligned} \bar{w}_3 = \frac{w_3 + w'_3}{2} \quad \bar{J}_3 = J_3 + J'_3 \\ \bar{w}'_3 = \frac{w_3 - w'_3}{2} \quad \bar{J}'_3 = J_3 - J'_3 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

Dabei sind solche Werte der \bar{J} anzunehmen, daß in der ungestörten Bewegung \bar{w}'_1 und \bar{w}'_3 wirklich konstant werden, d. h. es sind \bar{J}'_1 und \bar{J}'_3 gleich Null zu setzen, und es wird einfach

$$J_1 = J'_1 = \frac{\bar{J}_1}{2} = \frac{J}{2}; \quad J_3 = J'_3 = \frac{\bar{J}_3}{2} = \frac{P}{2}.$$

Mechanisch bedeutet dies, daß sich die beiden Elektronen auf äquivalenten Bahnen bewegen, und keines vor dem anderen ausgezeichnet ist. Für die Neigungswinkel erhält man mit dieser Beziehung, solange man die ξ, η Glieder vernachlässigt,

$$\cos i = \frac{J_3}{J_1} = \frac{J_3}{J_1} = \cos i' = p. \quad (8)$$

Mit ihrer Berücksichtigung dagegen

$$\cos i = \frac{J_3}{J_2} = \frac{J_3}{J_1 - \pi(\xi^2 + \eta^2)}.$$

¹⁾ Wir betrachten aus physikalischen Gründen nur diejenigen Fälle, in denen die beiden Elektronen in gleicher Weise gebunden sind, und die alle durch das Verfahren des Textes geliefert werden. Eine Untersuchung, ob darüber hinaus auch unsymmetrische Modelle möglich sind, ließe sich vielleicht durchführen, indem man für w_3 nicht den Ansatz der Phasenbeziehung macht, sondern allgemein nach den säkularen Störungen dieser Koordinate fragt. Da die gemittelte Störungsfunktion, siehe weiter unten Gl. (10), nur von \bar{w}_3 abhängt, \bar{w}'_1 wäre auch dann als konstanter Parameter zu behandeln, so ist die entsprechende Hamilton-Jacobische Differentialgleichung lösbar.

Führt man nun (6a), (7), (8) in (4a) ein, so wird

$$H_1 = \frac{e^2 k^2 J^4}{4 d^3} \left\{ \begin{aligned} &\cos 2\pi(\bar{w}_1 + \bar{w}'_1) \cos 2\pi(\bar{w}_1 - \bar{w}'_1) \cos 4\pi\bar{w}'_3 \\ &+ \sin 2\pi(\bar{w}_1 + \bar{w}'_1) \sin 2\pi(\bar{w}_1 - \bar{w}'_1) \cos 4\pi\bar{w}'_3 p^2 \\ &+ \cos 2\pi(\bar{w}_1 + \bar{w}'_1) \sin 2\pi(\bar{w}_1 - \bar{w}'_1) \sin 4\pi\bar{w}'_3 p \\ &- \sin 2\pi(\bar{w}_1 + \bar{w}'_1) \cos 2\pi(\bar{w}_1 - \bar{w}'_1) \sin 4\pi\bar{w}'_3 p \\ &- 2 \sin 2\pi(\bar{w}_1 + \bar{w}'_1) \sin 2\pi(\bar{w}_1 - \bar{w}'_1) (1 - p^2) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$\bar{w}_3 = \frac{w_3 + w'_3}{2}$ tritt hier gar nicht mehr auf, ist also zyklisch, und demnach $\bar{J}_3 = P$ zu quanteln, was wegen der mechanischen Bedeutung von P (Impulsmoment um die Kernverbindungsline) von vornherein zu erwarten war.

Nach den Vorschriften der Störungstheorie ist jetzt H_1 über die ungestörte Bewegung zu mitteln. Als einzige Variable ist \bar{w}_1 übrig geblieben (man könnte ebensogut natürlich auch \bar{w}'_1 nehmen, bekäme aber wegen der Symmetrie von (9) in \bar{w}_1 und \bar{w}'_1 keine anderen Ergebnisse). Also wird

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 &= \int_0^1 H_1 d\bar{w}_1 \\ &= \frac{e^2 k^2 J^4}{8 d^3} \left\{ \begin{aligned} &\cos^2 2\pi\bar{w}'_1 - \sin^2 2\pi\bar{w}'_1 \cos 4\pi\bar{w}'_3 (1 + p^2) \\ &- 4p \cos 2\pi\bar{w}'_1 \sin 2\pi\bar{w}'_1 \sin 4\pi\bar{w}'_3 \\ &- 2(\cos^2 2\pi\bar{w}'_1 - \sin^2 2\pi\bar{w}'_1) (1 - p^2) \end{aligned} \right\} \\ &= \frac{e^2 k^2 J^4}{8 d^3} \left\{ \begin{aligned} &\cos 4\pi\bar{w}'_1 (\cos 4\pi\bar{w}'_3 (1 + p^2) - 2(1 - p^2)) \\ &- 2p \sin 4\pi\bar{w}'_1 \sin 4\pi\bar{w}'_3 \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Nach der Bohlinschen Methode sind weiter die konstanten Werte von \bar{w}_3 und \bar{w}'_1 aus den Forderungen

$$\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial \bar{w}'_1} = 0; \quad \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial \bar{w}'_3} = 0$$

zu bestimmen. Schreiben wir zur Abkürzung

$$4\pi\bar{w}'_1 = x_1; \quad 4\pi\bar{w}'_3 = x_2,$$

so wird bis auf einen konstanten Faktor

$$\bar{H}_1 = \cos x_1 \{ \cos x_2 (1 + p^2) - 2(1 - p^2) \} - 2p \sin x_1 \sin x_2, \quad (10a)$$

und demnach

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial x_1} &= -\sin x_1 \{ \cos x_2 (1 + p^2) - 2(1 - p^2) \} - 2p \cos x_1 \sin x_2 = 0, \\ \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial x_2} &= -\cos x_1 \sin x_2 (1 + p^2) - 2p \sin x_1 \cos x_2 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Diese Gleichungen haben, wie man sofort sieht, zunächst die vier Lösungen:

I.	II.	III.	IV.
$x_1 = 0, x_2 = 0$	$x_1 = \pi, x_2 = 0$	$x_1 = 0, x_2 = \pi$	$x_1 = \pi, x_2 = \pi$

(12)

und das sind auch die einzigen. Eliminiert man nämlich durch passende Division x_1 aus den Gleichungen (11), so erhält man

$$\cos x_2 = \frac{2(1+p^2)}{(1-p^2)} \geq 2 \quad (\text{für } p \leq 1),$$

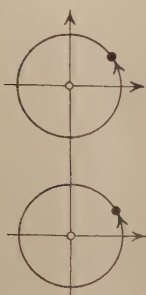
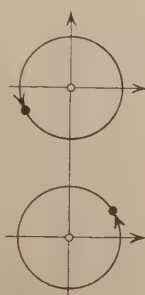
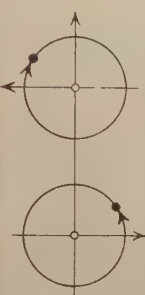
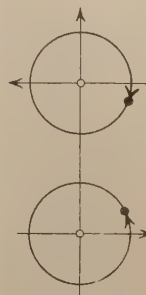




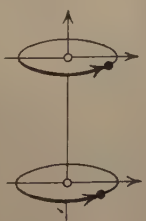
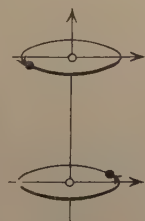
und es gibt also keine weitere reelle Lösung. Die vier angegebenen werden natürlich hierbei nicht mitgeliefert, da die Elimination für sie eine Division durch Null erforderte.

Hiermit ist die Störungsrechnung in erster Näherung durchgeführt, da \bar{H}_1 keine weiteren Variablen mehr enthält. Zu den Bedingungen (11) treten noch die gewöhnlichen Quantenbedingungen für J und P . $J = J_1 + J'_1$ muß offenbar, da das Molekül aus 2 Atomen im Normalzustand entstehen soll, den Wert $2 \cdot \hbar$ erhalten, während $P = J_3 + J'_3$ das Impulsmoment um die Kernverbindungsline die Werte 0, 1 oder 2 haben kann, also $p = P'/J$ gleich 0, $1/2$ oder 1 ist. Im ersten Fall ($p = 0$) ist die Bewegung eben, wobei die Bahnebene die Kernverbindungsline enthält. Im zweiten ($p = 1/2$) stehen die Elektronenbahnen schief unter einem Winkel $\cos l = p = 60^\circ$ zu ihr, und im letzten ($p = 1$) senkrecht. Wir erhalten also insgesamt 12 Möglichkeiten, die unter Berücksichtigung der Phasenverhältnisse in der Tabelle aufgezeichnet sind. x_3 bedeutet ja die Differenz der Knotenlängen und x_1 die Differenz der mittleren Anomalien gerechnet von den Knotenlinien.

Die Schwierigkeit, die bei den Konfigurationen der ersten und dritten Zeile wegen der Unbestimmtheit der Knotenlinien entstehen könnte, verschwindet sofort, wenn man sie durch Grenzübergang aus der mittleren herleitet. Wir haben auch die relativen Werte der Störungsenergie nach (10a) mit angeschrieben, da sie ein Maß für die Bindungsenergie liefern.

III₃ und IV₃ stimmen mit II₃ bzw. I₃ überein, so daß noch 10 Konfigurationen übrigbleiben. Von diesen haben jedoch noch die Hälfte, nämlich II₁, IV₁, II₂, IV₂, I₃ positive Energie, so daß sich die Kerne abstoßen, und also aus ihnen keine dauernden Gebilde entstehen können.

Übersichtstabelle.

	$x_1 = 0, x_2 = 0$	$x_1 = \pi, x_2 = 0$	$x_1 = 0, x_2 = \pi$	$x_1 = \pi, x_2 = \pi$
$p = 0$	<p>I_1</p>  <p>$H_1 = -1 + 3p^2 = -1$</p>	<p>II_1</p>  <p>$H_1 = 1 - 3p^2 = +1$</p>	<p>III_1</p>  <p>$\bar{H}_1 = -3 + p^2 = -3$</p>	<p>IV_1</p>  <p>$\bar{H}_1 = 3 - p^2 = +3$</p>
$p = \frac{1}{2}$	<p>I_2</p>  <p>$H_1 = -1 + 3p^2 = -\frac{1}{4}$</p>	<p>II_2</p>  <p>$\bar{H}_1 = 1 - 3p^2 = +\frac{1}{4}$</p>	<p>III_2</p>  <p>$\bar{H}_1 = -3 + p^2 = -\frac{11}{4}$</p>	<p>IV_2</p>  <p>$H_1 = 3 - p^2 = +\frac{11}{4}$</p>
$p = 1$	<p>I_3</p>  <p>$\bar{H}_1 = -1 + 3p^2 = +2$</p>	<p>II_3</p>  <p>$\bar{H}_1 = 1 - 3p^2 = -2$</p>	<p>wie II_3</p> <p>$\bar{H}_1 = -3 + p^2 = -2$</p>	<p>wie I_3</p> <p>$\bar{H}_1 = 3 - p^2 = +2$</p>

Bevor wir nun im nächsten Paragraphen die einzelnen Modelle näher diskutieren und untersuchen, was bei einer Annäherung der Kerne aus ihnen wird, müssen wir noch auf einige ihrer allgemeinen Eigenschaften näher eingehen.

Unser Vorgehen zeigt, daß die angeführten Modelle die einzigen quantentheoretisch möglichen sind, die aus zwei gleichen H-Atomen im Normalzustand hervorgehen können, und in denen die beiden Elektronen in gleicher Weise gebunden sind.

Dabei sind alle diese Typen rein periodische Bewegungen, abgesehen von einer Drehung um die Kernverbindungsline. In der Tat ist zum Schluß nur noch eine einzige Winkelvariable \bar{w}_1 übriggeblieben. Im ganzen sind bei festgehaltenen Kernen sechs Freiheitsgrade vorhanden. Einer ist infolge der Flächensätze zyklisch, zwei weitere fallen fort infolge der Grenzentartung und die zwei letzten durch die Phasenbeziehungen. Man könnte hieraus vermuten, daß wegen der Einfachheit der Bewegung die vier Körper stets in einer Ebene liegen müßten, die sich um die Kernverbindungsline dreht wie bei dem Bohrschen Modell des Normalzustandes des Parheliums¹⁾ Das ist jedoch nicht der Fall. Schreibt man die Bewegungsgleichungen in rechtwinkligen Koordinaten und macht die entsprechenden Symmetrieansätze, so sind sie bei endlichem d nicht erfüllt. Infolge der Störungen treten stets kleine Schwingungen um die Symmetriellagen auf, die jedoch derart im Takt erfolgen, daß die Periodizität erhalten bleibt. Die Phasenbeziehungen (12) gelten ja auch nicht für die wahren Anomalien, sondern für die Winkelvariablen des gestörten Systems, die sich um periodische Funktionen von ihnen unterscheiden. Mit der vom Verfasser, l. c., angegebenen Störungsmethode lassen sich diese Fragen streng beantworten, und man könnte mit ihr die Bewegung genau verfolgen.

Für die Stabilität unserer Modelle haben wir hinsichtlich der Phasenbeziehungen ein sehr einfaches Kriterium in der Einleitung angegeben. Sie sind nach Born und Heisenberg stabil oder instabil, je nachdem der Ausdruck $H_0: \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_i^2}$, wo der Index i den zufällig entarteten Freiheitsgrad bezeichnet, sein Minimum oder sein Maximum annimmt.

Bei Atomproblemen ist die ungestörte Bewegung die Kepler-ellipse, also

$$H_0 = -\frac{A}{J_1^2}$$

¹⁾ Vgl. H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923

und demnach $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_1^2}$ stets negativ, und das gilt auch dann noch, wenn man vorher die Transformation (7) ausführt. In unserem Fall ist z. B.

$$H_0 = - \left(\frac{A}{(J_1 + \bar{J}_1)^2} + \frac{A}{(\bar{J}_1 - J_1)^2} \right)$$

$$\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_1^2} = - \frac{1}{3(J_1 + \bar{J}_1)^4}.$$

Es sind also nur diejenigen Phasenbeziehungen dynamisch stabil, für die \bar{H}_1 ein Maximum ist, dagegen nicht, für die es einen Minimalwert annimmt.

Wir haben also das merkwürdige schon von Kramers¹⁾ entdeckte Resultat: Bei den Atom- und Molekülmodellen mit Phasenbeziehungen, also auch den unseren, sind alle energetisch stabilen dynamisch instabil; d. h., es kann kein stabiles H_2 -Molekel geben, das aus zwei gleichen Atomen aufgebaut ist. Infolge der sehr allgemeinen Gültigkeit und Anwendbarkeit dieses Satzes ist man wohl genötigt, die Forderung der mechanischen Stabilität für Atommodelle in ihrer strengen bisher üblichen Form aufzugeben. Inwieweit eine etwas eingeschränkte Bedingung beizubehalten ist, dürfte nur sehr schwer zu entscheiden sein, und es ist daher auch kaum von Wert, die Stabilität der übrigen Freiheitsgrade bei unseren Modellen zu prüfen, was sich übrigens ohne Schwierigkeit ausführen ließe.

§ 2. Übergang zu kleineren Kernabständen. Es ist jetzt nur noch zu untersuchen, was aus unseren Modellen bei einer größeren Annäherung der Kerne aneinander wird. Offenbar darf man hierfür nicht mehr nach a/d entwickeln, da dies Verfahren für die Umgebung von $d = a$, die ja gerade nach dem Ausweis der Erfahrung besonders interessiert, seinen Sinn verliert. Man kann aber durch Zusammenfassen der ganzen Störungsfunktion in einen einzigen Term erster Ordnung mit den vollen Ausdrücken (3) S. 74 rechnen. Die Konvergenzverhältnisse sind leider auch dann noch sehr ungünstig, doch wird es sich im folgenden um mehr qualitative Fragen handeln, für welche die Genauigkeit ausreicht.

Die Quantenlösungen sind nach dem Adiabatensatz natürlich genau dieselben wie vorhin und brauchen nicht eigens noch einmal aufgesucht zu werden; doch gilt dies nur, solange der ursprüngliche Bewegungstypus erhalten bleibt. Auf dieses Problem reduziert sich also zunächst die Fragestellung. Wir werden uns bei seiner Behandlung vielfach auf die bekannten Resultate bei dem Zweizentren-

¹⁾ Kramers, l. c.

problem stützen, betreffs deren Begründung auf die Literatur verwiesen sei¹⁾. Hinsichtlich der Konvergenz wäre überhaupt eine Annäherung vom Zweizentrenproblem günstiger, doch stehen einer Durchführung der Theorie von diesem Standpunkt aus erhebliche Schwierigkeiten entgegen, auf die wir noch im einzelnen zurückkommen.

Das Störungsproblem in der jetzigen Form ist ein Beispiel für den Fall, daß die linearen Glieder in den ξ, η -Variablen einen von Null verschiedenen Mittelwert besitzen, wie man leicht sieht, wenn man die Entwicklung der Störungsfunktion wirklich ausführt. Es schließen sich also, wie in der Einleitung erwähnt, die periodischen Lösungen nicht an Kreis-, sondern an Ellipsenbahnen an. Bei einer Entwicklung nach a/d treten dagegen diese Terme erst in den höheren Gliedern der Störungsfunktion auf.

Durch Zuhilfenahme des Zweizentrenproblems läßt sich dieser Sachverhalt sehr einfach mechanisch deuten und eine Anschauung der Größe des Effektes erhalten. Bewegt sich ein Elektron auf einem Kreis um einen einzelnen Kern, und wird dann adiabatisch ein zweiter Kern genähert, so liegt nachher die Bahn in ihrem ganzen Verlauf auf einer Ellipsoidzone eines Rotationsellipsoids mit den Kernen als Brennpunkten (aus einer Ellipsenbahn geht eine solche hervor, die eine Zone einer ganzen Schale zwischen zwei Ellipsoiden erfüllt) und berührt abwechselnd den oberen und unteren Begrenzungskreis. Die Keplerbahn, die am besten diese Bahnkurve approximiert, ist nun offenbar nicht ein Kreis, sondern die Schnittellipse einer passend gelegten Ebene mit dem Ellipsoid, wie in der Fig. 2 angedeutet. Verfolgt man nun dieses Problem nach unserer Störungsmethode, so tritt wieder der besprochene Fall ein, und die Berücksichtigung der Exzentrizität im ungestörten System bedeutet also, daß nicht ein Kreis, sondern diese Ellipse als Ausgangsbahn zu nehmen ist. Ihre Exzentrizität ist klein, solange die Ausgangsbahn zur Kernverbindungsline wenig geneigt ist, und der Kernabstand groß gegen ihren Radius. Andernfalls kann sie erhebliche Werte annehmen.

Bei dem Molekül sind dem Sinne nach die Verhältnisse jedenfalls ganz analog, wenn sie sich auch nicht so anschaulich darstellen lassen. Doch sieht man, und das ist für uns besonders wichtig, daß für Konfigurationen, bei denen die Elektronen stets weit voneinander entfernt sind und ihre gegenseitige Wirkung daher klein ist gegenüber der der Kerne (das sind natürlich gerade die einzig für uns in

¹⁾ W. Pauli jr., Ann. d. Phys. 68, 177, 1922. K. F. Niessen, Zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküls. Dissertation Utrecht, 1922.

Betracht kommenden), die Störung in dem Sinne einer Dehnung der Anfangsbahn in Richtung auf den anderen Kern wirkt.

Mit der Diskussion beginnen wir mit dem einfachsten Modell Nr. II₃, dem einzigen mit dem Impulsmoment $2\hbar$ um die Kernverbindungsline. Aus Symmetriegründen müssen die Elektronenbahnen stets Kreise sein, deren Mittelpunkt jedoch infolge der Anziehung des anderen Kernes um einen Betrag δ nach innen verschoben sein wird. Dies System läßt sich mit ganz elementaren Mitteln behandeln (siehe Fig. 3). Damit Gleichgewicht herrscht, muß

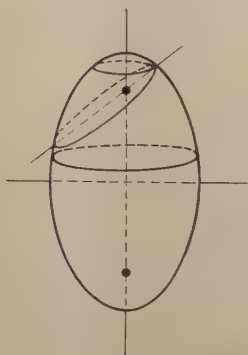


Fig. 2.



Fig. 3.

einerseits die Kraft auf ein Elektron in der z -Richtung verschwinden, ebenso wie für die Kerne, andererseits die Zentrifugalkraft der Anziehung in Richtung senkrecht auf die Achse das Gleichgewicht halten. Da die linearen Dimensionen für die beiden ersten Bedingungen nichts ausmachen, brauchen wir uns um die letzte zunächst nicht zu kümmern, wenn wir stets den jeweiligen Radius der Elektronenbahnen als Längeneinheit wählen. Dieser wäre dann nachträglich aus der dritten Bedingung zu bestimmen.

Die Gesamtkraft K_{el} in der z -Richtung auf ein Elektron ist

$$K_{el} = \frac{-\delta}{(\sqrt{1+\delta^2})^3} - \frac{d-2\delta}{(\sqrt{4+(d-2\delta)^2})^3} + \frac{d-\delta}{(\sqrt{1+(d-\delta)^2})^3} \quad (13)$$

und die Kraft K_k auf einen Kern:

$$K_k = \frac{1}{d^2} - \frac{\delta}{(\sqrt{1+\delta^2})^3} - \frac{d-\delta}{[\sqrt{1+(d-\delta)^2}]^3}, \quad (13a)$$

welche Ausdrücke also beide für das Modell im Gleichgewicht verschwinden müssen. Nehmen wir z. B. $\delta = \frac{1}{2}d$, d. h. die Moleküle

rotieren in der Mittelebene, so ist die erste Bedingung identisch erfüllt, und die zweite reduziert sich auf $d = \frac{1}{2} \sqrt{3}$, die bekannte Bedingung beim Bohr-Debyeschen Modell¹⁾.

Um das Verhalten bei einer adiabatischen Annäherung zu finden, sind wir nun folgendermaßen vorgegangen. Wir haben aus der Beziehung $K_{el} = 0$ für verschiedene Werte des Kernabstandes die Größe δ ausgerechnet, also die Verschiebung, die man der Elektronenbahn erteilen muß, damit sie im Gleichgewicht steht, und dann nach (13a) die Kraft auf die Kerne bei dieser Konfiguration. Das Resultat gibt mit hinreichender Genauigkeit folgende Tabelle:

Kernabstand	2	1,5	1,3	1,2	1,151
δ	0,102	0,225	0,35	0,52	0,576
Abstand der Elektronenbahnen .	1,796	1,05	0,60	0,16	0
Kraft auf die Kerne	0,046	0,060	0,064	0,051	0

Die Elektronenbahnen werden also anfangs langsam, bei $d = 2$ beträgt die Verschiebung nur etwa 0,1 ihres Radius, dann immer schneller nach innen verschoben, bis sie in der Mittelebene angelangt sind. Während des ganzen Prozesses ziehen sich die Systeme an, und gerade erst im letzten Augenblick wird der Gleichgewichtszustand erreicht, der also das Bohr-Debyesche Modell darstellt, das sich demnach durchaus auf adiabatischem Wege herstellen läßt. Ihm entspricht die letzte Spalte der Tabelle. (Der Kernabstand ist mit dem Radius der Elektronenbahn als Einheit gemessen, daher die kleine Abweichung von dem in der Einleitung genannten Wert.) Natürlich könnte man auch direkt durch Diskussion der Gleichungen $K_{el} = 0$, $K_k = 0$ den Einzigkeitsbeweis führen, was jedoch nicht so instruktiv wäre.

Wir gehen nun zu den Modellen mit dem Impulsmoment 1 um die Achse über, also Nr. I₂ und III₂. Für I₂ gelten die Symmetriebedingungen $w_3 = w'_3$, $w_1 = w'_1$, also unter Vernachlässigung der ξ , η Glieder

$$x = x', \quad y = y', \quad z = z'$$

und nach (2) und (3) wird die Störungsfunktion

$$H_1 = \frac{e^2}{d} + \frac{e^2}{d} - \left. \begin{aligned} & \frac{e^2}{\sqrt{a^2 - 2d \sin 2\pi w_1 \sin i + d^2}} \\ & - \frac{e^2}{\sqrt{a^2 + 2d \sin 2\pi w_1 \sin i + d^2}} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

¹⁾ Vgl. Sommerfeld, Atombau, S. 94.

Führt man, um dimensionslose Größen zu erhalten, die Abkürzung

$$x = \frac{a}{d}$$

ein, d. h. den Radius des ersten Bohrschen Kreises als Längeneinheit, so wird aus (14)

$$H_1 = \frac{2e^2}{a} \left\{ \frac{1}{x} - \frac{1}{2\sqrt{1 - 2x \sin i \sin 2\pi w_1 + x^2}} - \frac{1}{2\sqrt{1 + 2x \sin i \sin 2\pi w_1 + x^2}} \right\}.$$

In erster Näherung ist die Zusatzenergie einfach gleich dem Mittelwert dieser Größe, also

$$\left. \begin{aligned} \overline{H_1} &= \frac{2e^2}{a} \left\{ \frac{1}{x} - \int_0^1 \frac{dw}{\sqrt{1 + 2x \sin i \sin^2 2\pi w + x^2}} \right\} \\ &= \frac{2e^2}{a} \left\{ \frac{1}{x} - \frac{2}{\pi \sqrt{1 + 2x \sin i + x^2}} K(p) \right\} \\ p &= \sqrt{\frac{4x \sin i}{1 + 2x \sin i + x^2}}, \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

wobei

$$K(p) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{du}{\sqrt{1 - p^2 \sin^2 u}}$$

das vollständige elliptische Normalintegral erster Gattung bedeutet.

Der Gleichgewichtszustand ist in dieser Näherung durch das Minimum von $\overline{H_1}$ hinsichtlich x gegeben. Berücksichtigen wir den

Wert für $\sin i = \sqrt{1 - \frac{P^2}{J^2}} = \frac{1}{2} \sqrt{3}$ und die Beziehung

$$\frac{e^2}{a} = \frac{4\pi^2 m e^4}{h^2} = 2 R \cdot h, \quad R = \text{Rydbergkonstante},$$

so erhalten wir folgende Tabelle für $\overline{H_1}$ als Funktion von x , die Energie in $R \cdot h$ als Einheit gemessen.

x	3	2,5	2,2	2,0	1,5
$\overline{H_1}$	- 0,0074	- 0,0104	- 0,0349	- 0,0107	+ 0,0372

Das Minimum liegt also bei einem Kernabstand von etwa $2,2 \cdot a$, und die Dissoziationswärme hätte, wie man leicht umrechnet, einen Wert von nur 11 Kalorien, so daß das Modell in keiner Weise in

Betracht kommt. Dabei ist die Näherung gerade hier relativ gut, da einerseits der Kernabstand noch ziemlich groß ist, und andererseits bei dieser Konfiguration Elektron und Kern eines Systems im Mittel beinahe gleich weit entfernt sind von dem Elektron des anderen Systems, und die Störungen sich infolgedessen teilweise kompensieren.

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei Nr. III₂, das nach Born als das physikalisch einleuchtendste zu bezeichnen ist. Hier sind die beiden Elektronen stets weit voneinander entfernt, während sie dem anderen Kern sehr nahe kommen, und dieser Umstand bewirkt eine völlige Änderung im Bewegungstypus bei einer Annäherung der Kerne. Die Symmetriebedingungen sind hier, wieder unter Nichtberücksichtigung der Exzentrizitäten,

$$x = -x', \quad y = -y', \quad z = z'$$

und damit die Analoga zu (14) und (14a)

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= \frac{e^2}{d} + \frac{e^2}{\sqrt{4a^2(1 - \sin^2 i \sin^2 2\pi w) + d^2}} \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{a^2 - 2d \sin 2\pi w \sin i + d^2}} \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{a^2 + 2d \sin i \sin 2\pi w + d^2}} \\ &= \frac{e^2}{a} \left\{ \frac{1}{x} + \frac{2}{\pi \sqrt{4 + x^2}} K(p_1) \right. \\ &\quad \left. - \frac{4}{\pi \sqrt{1 + x^2 + 2x \sin i}} K(p_2) \right\} \\ p_1 &= \sqrt{\frac{4 \sin^2 i}{4 + x^2}}; \quad p_2 = \sqrt{\frac{4 \sin i}{1 + x^2 + 2x \sin i}} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Berechnet man formal nach dieser Tabelle wie oben die zu verschiedenen x gehörigen Energiewerte,

$x \dots \dots$	2,0	1,7	1,5	1,3	1,15
$\frac{H_1}{H_1} \dots \dots$	-0,218	-0,313	-0,395	-0,412	-0,529

so findet man das Minimum für etwa $x = 1,15$, während der Energiewert zwischen $x = 2$ und $x = 1,5$ noch sehr rasch abfällt. Stellt man sich andererseits die geometrischen Verhältnisse anschaulich vor, so sieht man, daß bereits für $x = 1,75$ etwa die Elektronen dem anderen Kern ebenso nahe kommen wie dem eigenen, da der Neigungswinkel 60° beträgt, und daher das Modell sehr flach ist. Berücksichtigt man, um die Verhältnisse noch etwas genauer zu übersehen,

noch die Schirmwirkung des anderen Elektrons, so ist unter Zugrundelegung von Kreisbahnen die Kraftwirkung des anderen Kernes im äußersten Punkt der Elektronenbahn in der z -Richtung für $x = 1,58$ ebenso groß wie die des eigenen. Nähern sich also die Systeme noch mehr, so kann das Elektron von dort nicht mehr zurückkehren. Während sich also die beiden Systeme noch stark anziehen und sich demnach zu nähern suchen, gerät bei einem gewissen Punkt das Elektron eines Kernes in die Wirkungssphäre des anderen, und es findet ein Umschlagen des Bewegungstypus statt, nach dem die Elektronen nicht mehr jedes um seinen eigenen Kern, sondern um beide herumgehen. Dies geschieht sogar sicher schon weiter außen, als nach unseren Zahlen zum Ausdruck kommt. Wir können hier sehr gut das Zweizentrenproblem zur Veranschaulichung hinzuziehen, da sich die Elektronen infolge ihrer großen Entfernung nur wenig stören. Die Elektronenbahnen werden also infolge der Störungen nach innen verlängert, und das bedeutet mechanisch eine Verstärkung der Anziehung, da die Elektronen sich länger zwischen den beiden Kernen befinden, außerdem wird der Übertritt in das Gebiet des anderen Kernes um so eher erfolgen. Unser oben für die Kreisbahnen abgeleitetes Resultat gilt also a fortiori für die wirklichen gestörten Bahnen.

Niessen hat für das Zweizentrenproblem dieses Überschlagen genauer untersucht. Bewegt sich das Elektron in einer Bahn vom asymmetrischen Typus um einen Kern, und nähern wir den anderen bis zu einem gewissen Punkt, so geht zunächst eine Limitationsbewegung mit der Mittelebene als Grenze hervor. Wird jedoch nur eine beliebig kleine weitere Verschiebung vorgenommen, so ändern sich die Librationsgrenzen unstetig, die asymmetrische Bahn geht in eine symmetrische über, wobei sie gewissermaßen verdoppelt wird, da sie sich mit ihrem Spiegelbild an der Mittelebene zusammenschließt. Etwas ganz Analoges haben wir offenbar auch bei uns zu erwarten. Sobald ein gewisser Punkt überschritten wird, geht die asymmetrische Bahn um einen Kern unter Änderung der Librationsgrenzen in eine solche über, die in gleicher Weise beide Kerne umschlingt.

In ganz derselben Weise läßt sich die Diskussion für die beiden noch übrigen ebenen Modelle I_3 und III_3 durchführen, die genaue Analoga zu I_2 und III_2 sind. Besonders III_3 ist bemerkenswert als das einzige von allen mit dem Gesamtimpulsmoment Null, und würde sich daher wegen seiner diamagnetischen Eigenschaften empfehlen. Gleichzeitig ist es, wie aus der Zusammenstellung Seite 81 ersichtlich, für großen Kernabstand am energetisch stabilsten. Es unterliegt jedoch

genau denselben Einwänden wie Nr. III₂, und zwar in noch stärkerem Maße. Während sich die Systeme noch anziehen, gerät das Elektron in den Bereich des anderen Kernes, und zwar für noch größeren Abstand wie oben. Es seien daher die Formeln und Zahlenwerte nicht eigens angeführt.

I₃ deckt sich in den wesentlichsten Zügen mit I₂, doch läßt es sich hier nicht mit Sicherheit feststellen, ob der Gleichgewichtszustand erreicht wird, bevor ein Umschlagen des Bewegungstypus eintritt, und es müßte dazu die Störungsrechnung mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden. Da aber der Kernabstand größer sein müßte als 2a, so käme das Modell doch auf keinen Fall in Betracht.

Überhaupt möchten wir nochmals betonen, daß die Rechnungen bei den letzten Überlegungen nur rohe Näherungen sind, die aber für die gezogenen Schlüsse völlig ausreichende Sicherheit gewähren, da es sich nur um qualitative Verhältnisse handelt. Eine genauere Durchführung, die zwar recht umständlich, aber durchaus ausführbar wäre, ist demnach zwecklos.

Unser Resultat ist also noch einmal zusammengefaßt folgendes: Unter den zehn Konfigurationen, die sich bei großem Kernabstand einstellen können, sind fünf, bei denen sich die Systeme anziehen. Von diesen führen zwar II₁, I₂ und vielleicht I₃ ungeändert zu Modellen mit stabilem Kerngleichgewicht, die jedoch mit den Beobachtungsergebnissen hinsichtlich Kernabstand und Bindungsenergie im Widerspruch stehen. Am relativ besten stimmt immer noch II₁, das alte Modell von Bohr-Debye. Bei Nr. III₂ und III₃, die am physikalisch einleuchtendsten erscheinen, tritt, bevor der Gleichgewichtszustand erreicht ist, ein Umschlagen des Bewegungstypus ein, der sich nicht mehr mechanisch verfolgen läßt.

Wir haben jetzt nur mehr festzustellen, ob sich nicht doch aus diesen Ergebnissen einige positive Schlüsse über das Aussehen des wirklichen Modells und die Molekülbildung ziehen lassen. Was den ersten Punkt betrifft, so steht zweifelsfrei fest, daß man bei dem H₂-Molekül die Elektronen nicht auf die beiden Kerne verteilen kann, sondern sie beschreiben sicher Bahnen, bei denen eine solche Auszeichnung nicht vorhanden ist. Nach den Ausführungen des § 1 existieren keine anderen Möglichkeiten als die von uns angegebenen, die quantentheoretisch zulässig sind, und solange der ursprüngliche Charakter der Modelle erhalten bleibt, würde auch unsere Annäherungs-

methode ausreichen. Es ist also jedenfalls nicht möglich, das Molekül auf adiabatischem Wege zu erhalten.

Eine Behandlung von Bahnen, die in bezug auf die Kerne symmetrisch sind, kann offenbar nur mit dem Zweizentrenproblem als Ausgangspunkt unternommen werden. Der Weg hierzu ist nach unserer Darstellung vorgezeichnet und theoretisch gangbar, jedoch stellen sich Schwierigkeiten rechnerischer Natur entgegen, die kaum zu überwinden sein werden. Für eine allgemeine Behandlung hätte man die Störungsfunktion mittels der Winkelvariablen des Zweizentrenproblems auszudrücken. Dabei tritt, wie leicht zu sehen ist, wieder zweifache zufällige Entartung und zweifache Grenzentartung auf (Bewegung auf einer Ellipsoidzone, nicht auf einer Schale) genau wie oben, und man hätte die Phasenbeziehungen nach der Bohlinschen Methode zu ermitteln. Die Entwicklung der rechtwinkligen Koordinaten, die zum Teil bereits von Niessen ausgeführt worden ist, hat jedoch eine derart komplizierte Form, daß ein solches Vorgehen aussichtslos erscheint. Insbesondere geht der Kernabstand in einer nicht einfachen Weise in alle Koeffizienten ein.

Dagegen wäre es, allerdings auch noch unter einem ziemlichlichen Aufwand an Rechenarbeit vielleicht möglich, für bestimmte Phasenbeziehungen eine erste Näherung, d. h. den Mittelwert der Störungsfunktion über die ungestörte Bewegung anzuwerten. Bei dem jetzigen Stande der Atomphysik erscheint mir jedoch auch dieses Verfahren als wenig aussichtsreich. Einerseits ist es nach den Arbeiten von Kramers¹⁾ und Born und Heisenberg²⁾ über das Helium recht unwahrscheinlich, daß die gewöhnliche Mechanik bzw. die Quantenbedingungen in ihrer jetzigen Form zur Berechnung von Systemen mit mehr als einem Elektron ausreichen (wenngleich es natürlich von Interesse ist, sie an möglichst vielen Beispielen zu prüfen). Andererseits wäre auch die Auswahl von Phasenbeziehungen und Quantenzahlen immer recht willkürlich.

So können wir nicht genau feststellen, was z. B. aus unseren Modellen III_2 und III_3 bei einer Annäherung wirklich wird, da der Adiabatensatz gerade in einem solchen Falle versagt. Wir möchten allerdings vermuten, daß der Endeffekt von III_2 eine Konfiguration ist, bei der jedes einzelne Elektron sich auf einer Ellipsoidzone, ähnlich dem Normalzustand des H_2^+ , bewegt, während sie sich stets annähernd symmetrisch zur Achse oder zum Zentrum gegenüberstehen.

¹⁾ Kramers, l. c.

²⁾ M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 1923.

Die Quantenzahl, welche die Librationen zwischen den beiden Begrenzungen der Zone regelt, wäre dabei für jedes einzelne Elektron gleich 1 zu setzen, und der Impuls um die Achse gleich $\frac{1}{2}h$. Infolge dieses letzteren Umstandes ist es sehr wohl möglich, daß die Energie größer und der Kernabstand kleiner würde als bei dem Bohr-Debyeschen Modell. Daß hier scheinbar eine halbe Quantenzahl auftritt ist übrigens keineswegs paradox, da die eigentlichen Phasenintegrale Summe und Differenz der der einzelnen Elektronen sind. Wollte man z. B. unsere Bewegungstypen in großer Entfernung mittels des Zweizentrenproblems beschreiben, so würden auch die übrigen Impulse für die Einzelsysteme halbzahlig, so daß man sieht, daß nur die nach der Bohrlinschen Methode zu quantelnden eine physikalische Bedeutung besitzen.

Bei dem Modell III₃ ist es noch schwieriger, eine Anschauung von dem Endresultat zu gewinnen. In betreff des Kerngleichgewichtes bei ebenen Bahnen, die beide Kerne umschlingen, hat Niessen für ein einzelnes Elektron gezeigt, daß es bei seiner Bewegung die Kerne auseinanderreiben würde, ohne daß deren gegenseitige Abstoßung mitzuwirken brauchte. Dasselbe gilt natürlich erst recht für das Molekül mit zwei Elektronen, und es müßten daher die Elektronen in einer Lemniskatenbahn laufen, weil sonst ein Kerngleichgewicht unmöglich ist. Dies erscheint uns aber als ziemlich unwahrscheinlich, da bei dem Zweizentrenproblem derartige Bahnen den Kernen beliebig nahe kommen, und also keine geeignete intermediäre Ausgangsbewegung existiert. Wir möchten daher annehmen, daß das H₂-Molekül eine räumliche und keine ebene Struktur besitzt.

Die Hauptschwierigkeit für die Mechanik des Moleküls bleibt immer die annähernde Gleichheit von Kernabstand und Abmessungen der Elektronenbahnen, da man in keiner Weise nach einem Parameter entwickeln kann, und immer die Gefahr von Umschlagspunkten auftritt.

Als letzte Frage bleibt noch, inwieweit sich nach der vorliegenden Untersuchung Aussagen über den Bindungsprozeß selbst machen lassen. Es ist auch aus anderen Gründen als sicher anzunehmen, daß er nicht adiabatisch verlaufen kann. Ganz abgesehen von dem Problem der Einstellung der Elektronenbahnen in großer Entfernung, das nach Born und Heisenberg ganz analoge Schwierigkeiten bietet wie die Deutung der Versuche von Stern und Gerlach, ist es aus energetischen Gründen klar, daß eine rein adiabatische Annäherung nicht zu einer Bindung führen kann, da sich die Atome zwar anfangs anziehen, dann aber infolge der Stoßwirkung in genau derselben Weise

auseinanderfliegen müssen. Es ist also bereits bei der Annäherung ein nichtadiabatischer Vorgang anzunehmen, z. B. ein gleichzeitiger Zusammenstoß mit einem dritten Atom oder Molekül.

Daneben ist auch folgende Auffassung möglich. Die Atome befinden sich in großer Entfernung etwa in der Konfiguration III_2 und ziehen sich infolgedessen stark an. Beim Näherkommen schlägt der Bewegungstypus, wie wir gezeigt haben, irreversibel um in einen Bahntypus, bei dem die Bindung der Kerne fester ist als vorher. Infolgedessen können sie sich nicht mehr völlig voneinander entfernen, sondern bilden ein Molekül mit angeregter Kernschwingung, dessen Gesamtenergie zwar nicht kleiner ist als die der Summe der Einzelsysteme, das aber doch dynamisch stabil ist. Die Energie der Kernschwingung kann dann später bei Zusammenstößen oder durch Strahlung abgegeben werden. Es ist also hiernach nicht unbedingt nötig, daß ein streng gleichzeitiger Tripelzusammenstoß erfolgt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Born für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie sein Interesse und vielfache Hilfe bei der Ausführung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Kristallinterferenzen in spektral zerlegtem Röntgenlicht und ihre Verwendung zur Bestimmung des Kristallgitters.

Von R. Schachenmeier.

Mit sieben Abbildungen. — (Eingegangen am 4. Sept. 1923.)

§ 1. Allgemeine Gesichtspunkte; Grundgedanke.

Durchsetzt ein Röntgenstrahl f_0 von der Wellenlänge λ ein Kristallgitter, dessen Elementarparallelepiped die Vektoren a_1, a_2, a_3 zu Kanten hat, so wird ein Strahl f von nennenswerter Intensität nur dann abgelenkt, wenn¹⁾

$$(a_1, f - f_0) = h_1 \lambda, \quad (a_2, f - f_0) = h_2 \lambda, \quad (a_3, f - f_0) = h_3 \lambda. \quad (1)$$

Die Vektoren f, f_0 haben jeder den Betrag 1, also die entsprechenden Richtungskosinus zu Komponenten; h_1, h_2, h_3 sind ganze Zahlen, deren größter gemeinsamer Teiler p die Ordnungszahl der betreffenden Interferenz angibt. Man pflegt die Interferenzerscheinung auch so aufzufassen, daß f aus f_0 durch „Reflexion“ an einer Netzebene hervorgeht deren kristallographische Indizes η_1, η_2, η_3 gegeben sind durch

$$p \eta_1 = h_1, \quad p \eta_2 = h_2, \quad p \eta_3 = h_3. \quad (2)$$

Die Bedingung (1) ist bei einfallendem monochromatischem Röntgenlicht nur ausnahmsweise erfüllt. Um gewisse Interferenzmaxima auf der photographischen Platte zu erhalten, muß man für eine gewisse Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten sorgen, bei denen „Reflexion“ stattfinden kann. Dies geschieht nach v. Laue dadurch, daß im einfallenden Strahl alle Wellenlängen eines endlichen Bereiches des kontinuierlichen Spektrums enthalten sind, und bei Debye-Scherrer, sowie nach den verwandten Methoden, indem zwar monochromatisches Röntgenlicht einfällt, aber dem Elementarparallelepiped und damit auch den reflektierenden Netzebenen der durchstrahlten Kriställchen alle möglichen Orientierungen im Raume erteilt werden.

Im folgenden soll eine neue Art, die erforderliche Mannigfaltigkeit herbeizuführen, studiert werden:

In einem Spektrometer werde mittels des Spektrometerkristalls R (Fig. 1) in bekannter Weise „weißes“ Röntgenlicht in sein Spektrum zerlegt. Vor dem Spektrometerspalt S_1 wird eine zweite spaltförmige Blende aufgestellt, senkrecht oder schief zu ersterem gerichtet. Auf

¹⁾ M. v. Laue, Enc. d. math. Wiss. V, 24, „Wellenoptik“, Nr. 47.

diese Weise entsteht im Spektrometer¹⁾ ein astigmatisches Strahlenbündel, dessen eine Brennlinie mit dem Spektrometerspalt S_1 und dessen andere Brennlinie mit dem Spiegelbild S_2 (Fig. 2) der vorgeetzten Spaltblende an der reflektierenden Oberfläche des Spektrometerkristalls zusammenfällt. Jeder Strahlenrichtung des Bündels kommt eine, und nur eine Wellenlänge λ zu.

Der Spektrometerspalt sei parallel der y -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems x, y, z ; die reflektierende Oberfläche des Spektrometerkristalls R falle in die yz -Ebene (Fig. 1 u. 2).

Ein Strahl f_0 des astigmatischen, spektral zerlegten Bündels habe in diesem Koordinatensystem die Richtungskosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$. Ist D die Gitterkonstante des Spektrometerkristalls, so gilt die bekannte Spektrometergleichung²⁾

$$\lambda = 2D \cdot \alpha_0, \quad (3)$$

wobei nur die in erster Ordnung reflektierten Strahlen zu dem oben beschriebenen Strahlenbündel gerechnet werden.

Im Strahlengang dieses Bündels wird der zu untersuchende Kristall in beliebiger Orientierung aufgestellt. Es werden nicht wohlausgebildete

Kristalle oder verhältnismäßig große aus solchen geschnittene Platten benötigt, sondern es genügt ein dünner Splitter. Dieser kann sehr klein sein und wird dann so nahe dem Spalt aufgestellt, daß er noch von dem ganzen nutzbaren Strahlenbündel durchsetzt wird. Für die Beugung eines in der Richtung $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ hindurchtretenden Strahles f_0 gelten nur die Gleichungen (1), welche sich in Koordinaten schreiben³⁾:

$$\left. \begin{aligned} a_{1x}(\alpha - \alpha_0) + a_{1y}(\beta - \beta_0) + a_{1z}(\gamma - \gamma_0) &= p\eta_1\lambda, \\ a_{2x}(\alpha - \alpha_0) + a_{2y}(\beta - \beta_0) + a_{2z}(\gamma - \gamma_0) &= p\eta_2\lambda, \\ a_{3x}(\alpha - \alpha_0) + a_{3y}(\beta - \beta_0) + a_{3z}(\gamma - \gamma_0) &= p\eta_3\lambda, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

¹⁾ Wenn dasselbe relativ zur Antikathode in passender Weise (vgl. S. 97) bewegt wird.

²⁾ v. Laue, a. a. O., Nr. 49, Gl. (191).

³⁾ v. Laue, a. a. O., Nr. 46.

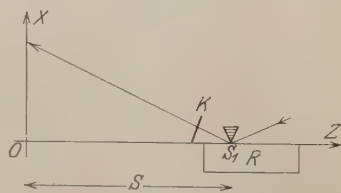


Fig. 1.

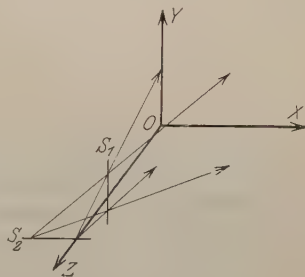


Fig. 2.

$a_{1x}, a_{1y}, \dots, a_{3z}$ sind die Komponenten der Grundvektoren a_1, a_2, a_3 nach den Koordinatenachsen x, y, z ; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ sind die Richtungskosinus des Strahles f_0 , α, β, γ diejenigen von f , daher gilt auch

$$\alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1, \quad (5)$$

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1. \quad (6)$$

Im allgemeinen können die vier Gleichungen (3), (4), (5), (6) bei gegebenem λ nach den sechs Größen $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ als Unbekannten aufgelöst werden. Wenn λ als Parameter veränderlich gedacht wird, so folgen aus diesen Gleichungen die Richtungen $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ als Funktionen von λ .

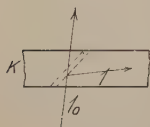


Fig. 3.

Der den Kristall durchsetzende Strahl f_0 ($\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$) trifft die photographische Platte in einem Punkt. Wenn die Gleichungen (3), (4), (5), (6) erfüllt sind, so zeigt dieser Punkt geringere Schwärzung als seine Umgebung, weil ein Teil der von f_0 geführten Energie in den Strahl f abgelenkt worden ist (Fig. 3). Durchläuft die Wellenlänge λ ihren Wertebereich, so beschreibt dieser Punkt auf der Platte eine Kurve.

In der Tat erscheint bei den Aufnahmen das Bremsspektrum durchzogen von feinen Linien, welche heller sind als der dunkle

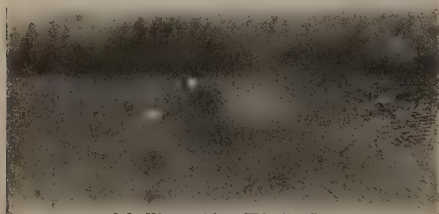


Fig. 4.



Fig. 5.

Untergrund (Fig. 4, rechte Hälfte der Abbildung, Aufnahme an Kupferkies), und welche man ihrer Entstehung nach als „Interferenzstreifen“ bezeichnen könnte¹⁾.

Das abgelenkte Röntgenlicht erzeugt, sofern es auf die photographische Platte gelangt, entsprechende Linien, die aber jetzt stärkere Schwärzung als ihre Umgebung aufweisen (Fig. 5, Aufnahme an Steinsalz).

Die „hellen“ Interferenzstreifen sind für die Zwecke der Gitterbestimmung von besonderer Bedeutung. Ihre Ränder erscheinen, auch mit der Lupe betrachtet, vollkommen scharf, weil, wie bekannt, der

¹⁾ In nicht ganz konsequenter Analogie zur Optik.

sprunghafte Übergang von dunkel zu hell, auch bei sehr geringem Unterschied der Schwärzungen, vom Auge besonders deutlich wahrgenommen wird. Ihre Breite und Schärfe hängt wesentlich nur ab von der Breite des Spaltes und der Beschaffenheit seiner Schneiden, ähnlich wie das bei den Spektrallinien der Fall ist. Ihre Ausmessung ist mit derselben Präzision möglich. Bei den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Strukturuntersuchung wird demgegenüber stets die Schärfe der Interferenzstreifen oder -flecke ungünstig beeinflusst durch den Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels und die Dicke des Kristallpräparats. Nach der hier ausgearbeiteten Versuchsanordnung wird die Untersuchung von Kristallgittern auf Messungen mit dem Spektrometer zurückgeführt, welches Instrument bereits bis zu hoher Vollkommenheit durchgebildet ist.

Bei fest gegebenen Indizes η_1, η_2, η_3 folgt aus den Gleichungen (3), (4), (5), (6) das Auftreten bestimmter Interferenzstreifen. Ein solcher kommt also durch „Reflexion“ aller Wellenlängen eines gewissen Bereiches an der zu den Indizes η_1, η_2, η_3 gehörigen Netzebene zustande.

§ 2. Experimentelle Bemerkungen.

Es können sowohl Spektrometer mit Drehkristall als auch solche mit feststehendem Kristall (Schneidenmethode, Fenstermethode) Verwendung finden. Bei ersteren muß der zu untersuchende Kristall mit dem sich drehenden Spektrometerkristall fest verbunden sein. Die bekannten Vorteile der Drehkristallmethode kommen auch bei den Interferenzstreifen zur Geltung.

Wenn die Röntgenstrahlung ziemlich hart ist, ist bei der Schneidenmethode eine einseitige, verwaschene Verbreiterung der Streifen zu erwarten, ähnlich wie dies bei den Spektrallinien der Fall ist¹⁾.

Im Gebiet mittelharter und weicher Röntgenstrahlung wurde, mit Steinsalz und Kalkspat als Spektrometerkristallen, von dieser Erscheinung nichts bemerkt. Es wurde ausschließlich mit dem Seemannschen Schneidenspektrometer gearbeitet.

Die photographische Platte lag in der xy -Ebene (Fig. 1 u. 2) so, daß die x -Achse ihre Mittellinie bildete. Der Koordinatenanfangspunkt 0 fiel auf den „Durchstoßpunkt“ des streifend am Spektrometerkristall längs der z -Achse vorbeigehenden Strahles.

Zur Prüfung des Aufbaues auf Fehlerfreiheit wurden vor Einschaltung des Kristallpräparats die kräftigsten Linien des Platins oder Nickels in normaler Weise aufgenommen. Ferner wurden, um

¹⁾ H. Seemann, Phys. ZS. 18, 242, 1917.

Täuschungen durch Fehler im Spektrometerkristall auszuschließen, bei den verschiedenen Aufnahmen zur Erzeugung von Interferenzstreifen immer wieder andere Stücke der reflektierenden Oberfläche des Spektrometerkristalls eingestellt, außerdem bald mit Steinsalz bald mit Kalkspat als Spektrometerkristall gearbeitet.

Das Spektrometer wurde während der Aufnahmen mittels Uhrwerks um eine der y -Achse (Fig. 2) parallele Achse gedreht; ferner war es auf einem Stativ vertikal verstellbar aufgestellt, wodurch eine Drehung der von der Antikathode kommenden Strahlen um die x -Achse bewirkt wurde.

Als Spaltblende war vor dem Spektrometerspalt eine solche aus Blei in etwa 6,5 cm Abstand horizontal befestigt. Ihre Breite, die etwa 0,7 bis 1 mm betrug, hatte auf die Breite und Schärfe der Interferenzstreifen wenig Einfluß, was nach der Theorie leicht verständlich ist, weil nach der ganzen Bauart des Spektrometers die Größe β_0 nur in sehr engen Grenzen veränderlich und nahe gleich 0 ist. Dagegen werden die Streifen um so feiner, je enger der Spalt ist. Bei den verschiedenen Aufnahmen wurde er zwischen 0,1 und 0,5 mm variiert.

Das zu untersuchende Kristallpräparat K (Fig. 1) wurde mit Wachs an der Seitenwand des Spektrometers im Strahlengang befestigt. Die Orientierung zu dem Koordinatensystem x, y, z braucht nicht bekannt zu sein, sondern kann aus dem Photogramm erschlossen werden (§ 4). Wenn sie jedoch bekannt ist, wird naturgemäß die rechnerische Auswertung der Aufnahme erleichtert. Eine entsprechende Vorrichtung am Spektrometer ist unschwer anzubringen.

Das durch die Reflexion am Spektrometerkristall bereits erheblich geschwächte Röntgenlicht erfährt auf seinem Wege durch den eingeschalteten Kristall eine abermalige Schwächung. Dieser Übelstand dürfte jedoch bei den heutigen hochbelasteten Röntgenröhren nicht sehr ins Gewicht fallen. Um im übrigen die Schwächung möglichst herabzusetzen, sind Dünnschliffe¹⁾ von Kristallen sehr günstig, wie

¹⁾ Die Verwendung von Dünnschliffen erscheint auch für eine andere Aufgabe aussichtsreich, nämlich für die Untersuchung der Absorptionsgrenzen von Atomen, wenn sie in ein Kristallgitter eingelagert sind. Diese Grenzfrequenzen wurden bisher nur an amorphen oder pulverförmigen, ferner auch gasförmigen Körpern bestimmt und bei leichteren Elementen abhängig vom chemischen Zustand gefunden (Bergengren, ZS. f. Phys. 3, 247, 1920; Fricke, Phys. Rev. 16, 202, 1920; Lindh, ZS. f. Phys. 6, 303, 1921). Es liegen aber Anhaltspunkte vor (z. B. die Feinstruktur der Kanten), welche vermuten lassen, daß ein im Kristallgitterverband befindliches Atom etwas voneinander verschiedene Grenzfrequenzen zeigt, wenn verschiedene, in anderer Orientierung aus demselben Kristall geschnittene Dünnschliffe durchstrahlt werden (selbstverständlich nur

sie bisher schon für optische Untersuchungen verwendet wurden. Dieselben werden zweckmäßig nicht zwischen Glasplättchen, sondern, der Absorption im Glas wegen, zwischen Kork eingebettet. Mit solchen wurden die Aufnahmen gemacht, bei welchen die Belichtungszeiten 2 bis 3, höchstens 5 Stunden betrugen, während die Röntgenröhre nur mit 1 bis 2 Milliampere belastet werden konnte wegen der geringen Leistungsfähigkeit von Induktorium und Unterbrecher.

Gleichmäßige Dicke des Kristallpräparats ist nicht nötig, ebenso wenig ist erforderlich, daß die Lage der angeschliffenen Flächen zu den kristallographischen Achsen bekannt ist. Jedoch ist natürlich die Gitterbestimmung eines kristallographisch orientierten Schliffes mit geringerer Rechenarbeit verbunden.

Wie in § 4 und § 5 gezeigt werden wird, kann man im allgemeinen aus einer einzigen Aufnahme der Interferenzstreifen das Kristallsystem („Sygonie“ nach Beckenkamp) und Kristallgitter bestimmen.

Untersucht man auf diese Weise Dünnschliffe von Metallen, so dürfte es möglich sein, das Gitter eines einzelnen Kristallits zu bestimmen, was bei Metallen, welche binäre oder ternäre Systeme vorstellen, meines Wissens noch nicht geschehen ist.

Wenn die Röntgenstrahlen in dem Kristall so stark absorbiert werden sollten, daß auch die dünnsten herstellbaren Schliffe keine brauchbaren Interferenzstreifen mehr ergeben, oder wenn Störung der Struktur durch die Bearbeitung bei Herstellung des Schliffes zu befürchten ist, so kann ein natürlicher Kristall im Strahlengang so aufgestellt werden, daß die abgebeugten Strahlen f durch dieselbe Oberfläche austreten, wie die Strahlen f_0 eintreten. Bei entsprechender Aufstellung der photographischen Platte müssen diese „reflektierten“ Strahlen f die in § 1 erwähnten „dunklen“ Interferenzstreifen erzeugen und können zur Berechnung des Gitters herangezogen werden. Versuche in dieser Richtung wurden noch nicht unternommen.

An Röntgenröhren wurden benutzt eine gewöhnliche, technische mit Platinantikathode ohne Kühlung, für medizinische photographische Aufnahmen bestimmt; ferner eine von Siegbahn¹⁾ beschriebene mit wassergekühlter Antikathode (bezogen von Gundelach). Auf die Antikathode der letzteren war ein etwa 3 mm dickes Nickelblech gelötet. Bei den Probeaufnahmen mit dieser Röhre zeigte sich die Schwierigkeit, daß die Nickellinien nur schwach zu erhalten waren,

bei entsprechend niedriger Symmetrie des Kristalles). Der Dünnschliff kann für diese Untersuchung auch vor dem Spalt aufgestellt werden.

¹⁾ Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik 13, 311, 1916.

während das Bremsspektrum kräftig erschien. Möglicherweise ist hierfür der Umstand verantwortlich zu machen, daß das Nickelblech der Antikathode nicht poliert, sondern ziemlich rauh war. Da die Erscheinung auf den Zweck der vorliegenden Untersuchung ohne Einfluß zu sein schien, so wurde sie nicht weiter verfolgt.

§ 3. Einige Eigenschaften der beobachteten Interferenzstreifen.

I. Die Interferenzstreifen sind nahezu geradlinig oder bestehen aus nahezu geradlinigen Stücken. Sie durchlaufen das Bremsspektrum in irgendwelchen Richtungen (Fig. 4 u. 5).

Wird die Wellenlänge λ auf einen kleinen Wertebereich beschränkt, so daß

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda, \quad (7)$$

so nimmt die durch (3), (4), (5), (6) festgelegte Abhängigkeit der Richtungskosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ von λ bei genügend kleinem $\Delta\lambda$ die Form an

$$\alpha_0 = a_0 + a'_0 \cdot \Delta\lambda, \quad \beta_0 = b_0 + b'_0 \cdot \Delta\lambda, \quad \gamma_0 = c_0 + c'_0 \cdot \Delta\lambda, \quad (8)$$

$$\alpha = a + a' \cdot \Delta\lambda, \quad \beta = b + b' \cdot \Delta\lambda, \quad \gamma = c + c' \cdot \Delta\lambda, \quad (9)$$

wobei aus (3), (4), (5), (6) unter Vernachlässigung höherer Potenzen von $\Delta\lambda$ für die Größen a_0, \dots, c die Gleichungen folgen:

$$\left. \begin{aligned} a_{ix}(a - a_0) + a_{iy}(b - b_0) + a_{iz}(c - c_0) &= p\eta_i\lambda_0 \\ a_{ix}(a' - a'_0) + a_{iy}(b' - b'_0) + a_{iz}(c' - c'_0) &= p\eta_i \end{aligned} \right\} (i=1, 2, 3), \quad (10) \quad (11)$$

$$a_0^2 + b_0^2 + c_0^2 = 1, \quad (12)$$

$$a_0 a'_0 + b_0 b'_0 + c_0 c'_0 = 0, \quad (13)$$

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1, \quad (14)$$

$$a a' + b b' + c c' = 0, \quad (15)$$

$$2 D a_0 = \lambda_0, \quad (16)$$

$$2 D a'_0 = 1. \quad (17)$$

Sei S der Abstand der Platte vom Spalt (Fig. 1). Man findet dann für die Koordinaten x, y irgend eines Punktes auf der Platte (solange der Abstand zwischen Spalt und vorgesetzter Spaltblende gegen S zu vernachlässigen ist):

$$\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{S} = -\frac{\sqrt{1 - \gamma_0^2}}{\gamma_0}; \quad \frac{\sqrt{S^2 + x^2}}{y} = \frac{\sqrt{1 - \beta_0^2}}{\beta_0} \quad (18) \quad (19)$$

und nach Auflösung dieser Gleichungen:

$$x = -S \frac{\alpha_0}{\gamma_0}; \quad y = -S \frac{\beta_0}{\gamma_0}. \quad (20) \quad (21)$$

Die Punkte eines Interferenzstreifens haben hiernach wegen (11) die Koordinaten

$$\left. \begin{aligned} x &= -\frac{a_0}{c_0} S - S \left(\frac{a'_0}{c_0} - \frac{a_0 c'_0}{c_0^2} \right) \Delta \lambda, \\ y &= -\frac{b_0}{c_0} S - S \left(\frac{b'_0}{c_0} - \frac{b_0 c'_0}{c_0^2} \right) \Delta \lambda, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

liegen also auf einer geraden Linie.

Mit Hilfe der Beziehungen (20), (21) lassen sich auch stets aus den Koordinaten x, y irgend eines Punktes der Platte die Richtungskosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ des durch diesen Punkt gehenden Strahles f_0 berechnen [unter Hinzunahme der Beziehung (5)].

II. Es treten Systeme von mehreren, nahezu parallelen Interferenzstreifen auf.

Die vier Gleichungen (3), (4), (5), (6), welche die sechs Unbekannten $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ festlegen, sind nicht linear; daher ist ihre Lösung bei festem λ nicht eindeutig, und bei veränderlichem λ treten Kurvenscharen auf, die zu einem Wertesystem η_1, η_2, η_3 gehören, also durch „Reflexion“ an ein und derselben Netzebene entstanden sind. Durch „Reflexionen“ höherer Ordnung erzeugt dieselbe Netzebene noch weitere Kurvenscharen. Diskussion der Gleichungen (8) bis (17) lehrt, daß diese Kurven einander angenähert parallel verlaufen, wenn ihre Abstände nicht zu groß sind.

Im allgemeinen ist bei parallelen Streifen aus dem bloßen Anblick nicht zu entscheiden, ob sie verschiedenen oder gleichen Ordnungen der Interferenz angehören. Doch ist zu erwarten, daß die Streifen verschiedener Ordnungszahl in größeren Abständen als diejenigen mit gleicher Ordnungszahl folgen. Ausmessen und Berechnung nach den Formeln des folgenden § 4 [insbesondere Gleichungen (37), (39), (41), (42)] gibt darüber jeweils Aufschluß.

Zur ersten qualitativen Deutung der Photogramme ist die Regel nützlich: Jedem System benachbarter, nahezu paralleler Interferenzstreifen entspricht eine Netzebene.

III. Die Interferenzstreifen sind nicht beliebig weit zu verfolgen, sondern brechen plötzlich ab.

Das System von Gleichungen (3), (4), (5), (6) ist nicht linear und kann daher auch imaginäre Lösungen liefern. Interferenzstreifen treten nur in demjenigen Wertebereich des Parameters λ auf, welchem reelle Lösungen zugehören.

§ 4. Die Hilfsmittel zur Bestimmung des Kristallgitters aus den Interferenzstreifen.

Nach der in § 1 auseinandergesetzten Entstehungsweise der Interferenzstreifen ist ihr Verlauf auf der Platte bestimmt außer durch die Konstanten des Spektrometers nur durch die Struktur des Kristalls [vgl. § 1, Gl. (3), (4), (5), (6)]. Es ist daher zu erwarten, daß diese in ihrer Lage und Richtung zum Ausdruck kommt, und daß rückwärts aus dem Interferenzstreifen auf das Kristallgitter geschlossen werden kann.

Die Beziehungen (3), (4), (5), (6) erweisen sich für diese Aufgabe nicht als geeignet. Man macht praktisch von der Tatsache Gebrauch, daß einem Interferenzstreifen eine einzige Netzebene zugeordnet ist, und fragt zunächst nur nach den Bestimmungsstücken dieser Netzebene, das ist nach Richtung n ihrer Normalen und Abstand d zweier benachbarter, mit Atomen besetzter Ebenen.

Wir werden zunächst zeigen, daß aus den auf der Platte gemessenen Koordinaten x, y zweier Punkte eines geradlinigen Stückes eines „hellen“ Interferenzstreifens die Größen $n, d/p$ für die reflektierende Netzebene berechnet werden können. Anstatt zweier Punkte kann auch ein Punkt und die Richtung der in diesem an den Interferenzstreifen gelegten Tangente gemessen werden. Die Ordnungszahl p wird gefunden durch Hinzunahme eines weiteren, angenähert parallelen Streifens von höherer oder niedrigerer Ordnungszahl.

A. Einfache Gitter. Der Übersichtlichkeit halber werde zunächst ein Gitter betrachtet, bei welchem nur die Ecken des (im übrigen beliebigen) Elementarparallelepeds mit Atomen besetzt sind.

Wir werden im folgenden nicht mit den Koordinaten auf der Platte rechnen, sondern mit den Richtungen $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ der nach den letzten Punkten zielenden Strahlen des astigmatischen Bündels. Der Übergang von den einen Variablen zu den anderen ist nach (20), (21), (5) stets möglich.

Die beiden auf der Platte gemessenen Punkte mögen mit A und B bezeichnet werden. Der durch A gehende Strahl sei f_a und habe die Richtungskosinus $\alpha_a, \beta_a, \gamma_a$ und die Wellenlänge λ_a . Entsprechend sei f_b der durch B gehende Strahl mit den Richtungskosinus $\alpha_b, \beta_b, \gamma_b$ und der Wellenlänge λ_b .

Ferner sei h die Normale auf die durch f_a und f_b gehende Ebene, h_x, h_y, h_z ihre Richtungskosinus, so daß

$$\left. \begin{aligned} \alpha_a h_x + \beta_a h_y + \gamma_a h_z &= 0, \\ \alpha_b h_x + \beta_b h_y + \gamma_b h_z &= 0, \\ h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Da die $\alpha_a, \dots \gamma_b$ aus den gemessenen Punkten der Platte bekannt sind, so sind aus diesen Gleichungen (23) die h_x, h_y, h_z zu berechnen.

Der Strahl f_a wird im Dünnschliff reflektiert an einer Netzebene, über deren Lage zunächst nur bekannt ist, daß sie einen Kegel mit f_a als Achse berühren muß, dessen Öffnungswinkel φ_a (Fig. 6) gegeben ist durch

$$p \lambda_a = 2d \sin \varphi_a. \quad (24)$$

Ebenso wird f_b von einer Netzebene reflektiert, die einen Kegel mit f_b als Achse und den Öffnungswinkel φ_b berührt, für welchen gilt

$$p \lambda_b = 2d \sin \varphi_b. \quad (25)$$

f_a und f_b werden an kristallographisch identischen Netzebenen reflektiert. Daher muß, wenn ψ der Winkel zwischen

$$f_a \text{ und } f_b \quad (26)$$

$$\text{ist,} \quad \varphi_a + \psi \cdot \sin(n, h) - \varphi_b = 0 \quad (27)$$

sein. Es ist

$$\sin(n, h) = \sqrt{1 - \cos^2(n, h)} \quad (28)$$

und, wenn n_x, n_y, n_z die Richtungskosinus der Normalen n zur Netzebene sind,

$$\cos(n, h) = n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z; \quad (29)$$

also wird (27):

$$\varphi_a + \psi \sqrt{1 - (n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z)^2} - \varphi_b = 0. \quad (30)$$

Mit Hilfe von (24), (25) schreibt sich diese Beziehung:

$$\arcsin \frac{p \lambda_a}{2d} + \psi \sqrt{1 - (n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z)^2} - \arcsin \frac{p \lambda_b}{2d} = 0. \quad (31)$$

Wir wählen nun die Punkte A, B so nahe beisammen, daß

$$\lambda_a - \lambda_b = \Delta \lambda \quad \text{und} \quad \psi = \Delta \psi \quad (32)$$

unendlich klein werden. Dann ist

$$\arcsin \frac{p \lambda_a}{2d} - \arcsin \frac{p \lambda_b}{2d} = \frac{d \left[\arcsin \frac{p \lambda_0}{2d} \right]}{d \lambda} \cdot \Delta \lambda, \quad (33)$$

wo λ_0 ein zwischen λ_a und λ_b beliebig gewählter Wert ist.

(31) schreibt sich nun

$$\Delta \psi \cdot \sqrt{1 - (n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z)^2} + \frac{d \left[\arcsin \frac{p \lambda_0}{2d} \right]}{d \lambda} \cdot \Delta \lambda = 0, \quad (34)$$

oder

$$\Delta\psi \cdot \sqrt{1 - (n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z)^2} + \sqrt{1 - \frac{p^2 \lambda_0^2}{4d^2}} \cdot \frac{p}{2d} \cdot \Delta\lambda = 0, \quad (35)$$

$$\frac{p}{2d} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\Delta\psi} = - \sqrt{1 - \frac{p^2 \lambda_0^2}{4d^2}} \cdot \sqrt{1 - (n_x h_x + n_y h_z + n_z h_z)^2}. \quad (36)$$

$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\psi}$ ist aus den Koordinaten der Punkte A, B und den bekannten Dimensionen des Spektrometers leicht zu finden. Somit kann die für das Gitter wichtige Größe d/p berechnet werden:

$$\left(\frac{d}{p}\right)^2 = \frac{\lambda_0^2}{4} + \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\psi}\right)^2 \cdot \frac{1}{1 - (n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z)^2}. \quad (37)$$

Der Strahl f_0 von der Wellenlänge λ_0 wird von der Netzebene mit der Normalen n reflektiert nach dem Gesetz

$$p\lambda_0 = 2d \cos(f_0, n). \quad (38)$$

Da n_x, n_y, n_z die Komponenten des Vektors n sind, so daß

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1, \quad (39)$$

so ist

$$\cos(f_0, n) = \alpha_0 n_x + \beta_0 n_y + \gamma_0 n_z; \quad (40)$$

wird dies in (38) eingesetzt und die Darstellung (8) (9) benutzt, so zerfällt (38) in

$$\lambda_0 = 2 \frac{d}{p} [a_0 n_x + b_0 n_y + c_0 n_z], \quad (41)$$

$$1 = 2 \frac{d}{p} [a'_0 n_x + b'_0 n_y + c'_0 n_z]. \quad (42)$$

Aus den Koordinaten der beiden (benachbarten) Punkte A, B und den Dimensionen des Spektrometers sind die Größen $a_0, b_0, c_0, a'_0, b'_0, c'_0$ ohne weiteres bekannt. Ferner ist nach (37) d/p bekannt. Aus (39) (41) (42) berechnen sich also die Richtungskosinus n_x, n_y, n_z .

Für manche Zwecke (vgl. § 2, S. 99) ist es wichtig, auch die Lage der an der Netzebene n, d entstehenden „dunklen“ Interferenzstreifen berechnen zu können.

Analog zu (38) gilt

$$p\lambda_0 = 2d \cos(f, n). \quad (43)$$

Da nun

$$\cos(f, n) = \alpha n_x + \beta n_y + \gamma n_z, \quad (44)$$

so folgt wieder mit Hilfe von (8) (9):

$$\left. \begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{2d}{p} [a n_x + b n_y + c n_z], \\ 1 &= \frac{2d}{p} [a' n_x + b' n_y + c' n_z]. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Sind m_x, m_y, m_z die Richtungskosinus der Normalen m auf die von f_0 und n gebildete Ebene, so berechnen sich diese aus

$$\left. \begin{aligned} a_0 m_x + b_0 m_y + c_0 m_z &= 0, \\ a'_0 m_x + b'_0 m_y + c'_0 m_z &= 0, \\ m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Da f in der von f_0, n gebildeten Ebene liegt, so gilt auch

$$\left. \begin{aligned} a m_x + b m_y + c m_z &= 0, \\ a' m_x + b' m_y + c' m_z &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Aus (45) (47) lassen sich unter Hinzunahme von (14) (15) die Größen a, b, c, a', b', c' für die „dunklen“ Interferenzstreifen berechnen. Der Verlauf der Interferenzstreifen auf der Platte folgt daraus, wenn noch die Lage der angeschliffenen Oberflächen des Dünnschliffes zum Koordinatensystem x, y, z bekannt ist.

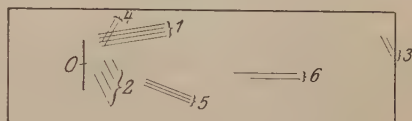


Fig. 7.

Der Rechnungsgang zur Bestimmung von n, d aus einem „hellen“ Interferenzstreifen

werde an der in Fig. 7 skizzierten Platte vorgeführt. Durchstrahler Dünnschliff und Spektrometerkristall waren beide Steinsalz. Die Belichtungszeit war so kurz ($2\frac{1}{4}$ Stunden), daß eine Kopie der Platte nicht abgebildet werden kann.

Die Platte war in nicht genau bestimmter Stellung in das Spektrometer eingesetzt. Die Lage des Nullpunktes (Durchstoßpunktes) ist daher nur mit einem möglichen Fehler von ± 1 mm geschätzt, auch die Richtung der Achsen und der Abstand der Spaltplatte sind nur ungenau bekannt¹⁾. Die Koordinaten der gemessenen Punkte sind infolge davon mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Ferner wurde bei Auswertung der Formel (37) zur Vereinfachung der Rechnung die Größe $(n_x h_x + n_y h_y + n_z h_z)^2$ vernachlässigt, was auf die durchaus willkürliche Annahme hinausläuft, daß die Ebene von f_a, f_b nahe zusammenfalle mit den Einfallsebenen n, f_a und n, f_b . Von den berechneten Werten kann infolge der aufgeführten Fehlerquellen, höchstens erwartet werden, daß sie die Größenordnung der Gitterkonstanten d und die ungefähre Lage der betreffenden Netzebene richtig angeben.

¹⁾ Diese Aufnahme, ebenso wie die in Fig. 4 abgebildete an Kupferglanz, war gemacht worden, um eine erste Übersicht über die Erscheinungen zu gewinnen. Aufnahmen, welche genau ausgemessen werden können zum Zwecke der Gitterbestimmung, sollten folgen. Äußere Gründe zwingen mich, die Versuche vorzeitig abzubrechen.

Streifen 1.

Punkt A¹⁾: $x = 1,5$ cm, $y = 1,01$ cm,Punkt B: $x = 1,9$ „ $y = 1,15$ „Abstand Platte—Spalt: $S = 16,5$ cm.

Hieraus berechnen sich:

$$\alpha_a = \frac{1,5}{16,5}, \quad \beta_a = \frac{1,0}{16,5}, \quad \gamma_a = -0,994,$$

$$\alpha_b = \frac{1,9}{16,5}, \quad \beta_b = \frac{1,15}{16,5}, \quad \gamma_b = -0,992.$$

$$\lambda_a = 2D\alpha_a = \frac{1,5}{16,5} \cdot 2D, \quad \lambda_b = 2D\alpha_b = \frac{1,9}{16,5} \cdot 2D.$$

$$\Delta\lambda = -\frac{0,4}{16,5} \cdot 2D, \quad \Delta\psi = \frac{0,4}{16,7}, \quad \frac{\Delta\lambda}{\Delta\psi} = -2D.$$

$$a_0 = \alpha_a, \quad b_0 = \beta_a, \quad c_0 = \gamma_a, \quad \lambda_0 = \lambda_a,$$

$$a'_0 = \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\Delta\lambda} = \frac{1}{2D}, \quad b'_0 = \frac{0,37}{2D}, \quad c'_0 = \frac{0,04}{2D}.$$

Nach Gleichung (37) ist:

$$\left(\frac{d}{p}\right)^2 = D^2 \left[\frac{1}{4} \cdot \frac{1,5^2 \cdot 4}{16,5^2} + \frac{1}{4} \cdot 4 \right] = D^2 [0,009 + 1] \sim D^2,$$

$$d/p \sim D.$$

Gleichungen (39) (41) (42) werden:

$$\frac{1,5}{16,5} \cdot 2D = 2D \left[\frac{1,5}{16,5} n_x + \frac{1,0}{16,5} n_y - 0,994 n_z \right],$$

$$1 = 2D \left[\frac{1}{2D} n_x + \frac{0,37}{2D} n_y + \frac{0,04}{2D} n_z \right],$$

$$1 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

Auflösung ergibt:

$$\left. \begin{array}{l} n_x = 0,74, \quad n_y = 0,7, \quad n_z = 0,02. \\ \Delta(n, x) \sim 47^\circ, \quad \Delta(n, y) \sim 45^\circ, \quad \Delta(n, z) \sim 89^\circ. \end{array} \right\} \quad (48)$$

Streifen 2.

Punkt A: $x = 0,75$ cm, $y = 0,5$ cm,Punkt B: $x = 1,1$ „ $y = 0$ „

$$\alpha_a = \frac{0,75}{16,5}, \quad \beta_a = \frac{0,5}{16,5}, \quad \gamma_a = -0,998,$$

¹⁾ Die Koordinaten wurden mit größerer Genauigkeit gemessen und in die Rechnung eingeführt als der Unsicherheit, mit welcher der Durchstoßpunkt bekannt ist usw., entsprechen würde.

$$\begin{aligned}
 \alpha_b &= \frac{1,1}{16,5}, & \beta_b &= 0, & \gamma_b &= -0,997, \\
 \lambda_a &= \frac{1,1}{16,5} \cdot 2D, & \lambda_b &= \frac{0,9}{16,5} \cdot 2D, \\
 \Delta\lambda &= -\frac{0,2}{16,5} \cdot 2D, & \Delta\psi &= \frac{0,4}{16,6}, & \frac{\Delta\lambda}{\Delta\psi} &= -D, \\
 a_0 &= \alpha_a, & b_0 &= \beta_a, & c_0 &= \gamma_a, & \lambda_0 &= \lambda_a, \\
 a'_0 &= \frac{0,35}{2D \cdot 0,2}, & b'_0 &= \frac{-0,5}{2D \cdot 0,2}, & c'_0 &= -\frac{0,011}{2D \cdot 0,2}.
 \end{aligned}$$

Nach (37) ist:

$$\left(\frac{d}{p}\right)^2 = D^2 \left[\frac{0,81}{16,5^2} + \frac{1}{4} \right] \sim D^2 \cdot \frac{1}{4}, \quad \frac{d}{p} \sim \frac{D}{2}.$$

Gleichungen (39) (41) (42) ergeben:

$$\left. \begin{aligned} n_x &= 0,994, & n_y &= -0,1, & n_z &= 0,07. \\ \Delta(n, x) &\sim 6^\circ, & \Delta(n, y) &\sim 84^\circ, & \Delta(n, z) &\sim 86^\circ. \end{aligned} \right\} (49)$$

Streifen 3.

$$\text{Punkt A: } x = 8,4 \text{ cm}, \quad y = 0,7 \text{ cm},$$

$$\text{Punkt B: } x = 8,6 \text{ „}, \quad y = 0,4 \text{ „}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_a &= \frac{8,4}{R}, & \beta_a &= \frac{0,7}{R}, & \gamma_a &= \frac{16,5}{R}, & R &= \sqrt{16,5^2 + 8,4^2}, \\
 \alpha_b &= \frac{8,6}{R}, & \beta_b &= \frac{0,4}{R}, & \gamma_b &= \frac{16,5}{R}, \\
 \lambda_a &= \frac{8,4}{R} \cdot 2D, & \lambda_b &= \frac{8,4}{R} \cdot 2D, \\
 \Delta\lambda &= -\frac{0,2}{R} \cdot 2D, & \Delta\psi &= \frac{0,3}{R}, & \frac{\Delta\lambda}{\Delta\psi} &= -0,66 \cdot 2D, \\
 a_0 &= \alpha_a, & b_0 &= \beta_a, & c_0 &= \gamma_a, & \lambda_0 &= \lambda_a, \\
 a'_0 &= \frac{1}{2D}, & b'_0 &= \frac{-1,5}{2D}, & c'_0 &= 0.
 \end{aligned}$$

Aus (37) folgt:

$$\left(\frac{d}{p}\right)^2 = D^2 [0,82 + 0,44] = 1,26 D^2, \quad \frac{d}{p} \sim 1,13 \cdot D.$$

Gleichungen (39) (41) (42) ergeben:

$$\left. \begin{aligned} n_x &= -0,72, & n_y &= 0,99, & n_z &= 0,68. \\ \Delta(n, x) &\sim 46^\circ, & \Delta(n, y) &\sim 89^\circ, & \Delta(n, z) &\sim 47^\circ. \end{aligned} \right\} (50)$$

Die Streifen 4, 5, 6 führen teilweise auf imaginäre Werte für n_x, n_y, n_z , bei denen aber der reelle Teil immer noch wenig vom

absoluten Betrag verschieden ist. Der Grund dafür liegt in der Unsicherheit, mit welcher die Stellung der Platte zum Spektrometer bekannt ist. Man überzeugt sich leicht, daß mit geringen Abänderungen in der zugrunde gelegten Plattenstellung reelle Lösungen entstehen.

Um den Abstand d für die verschiedenen Netzebenen zu finden, muß jeweils die Ordnungszahl p bekannt sein. Zu dem Zweck wird die Größe d/p nach Formel (37) für einen zweiten Interferenzstreifen bestimmt. (Die in Fig. 7 mit einer geschweiften Klammer zusammengefaßten Streifen gehören alle zur gleichen Ordnungszahl. Es sind jedoch auf der Platte noch weitere, nicht gezeichnete, Streifen vorhanden.) Die beiden Werte von d/p müssen sich zueinander verhalten wie zwei kleine ganze Zahlen. Mit diesen sind die beiden Ordnungszahlen bekannt. Man findet für

$$\begin{array}{lll} \text{Streifen 1:} & p = 2, & d \sim D, \\ \text{„ 2:} & p = 1, & d \sim D, \\ \text{„ 3:} & p = 1, & d \sim 1,13 D. \end{array}$$

Sind drei Netzebenen gefunden mit den Bestimmungsstücken (u_1, d_1) , (u_2, d_2) , (u_3, d_3) , so ergeben diese ein Elementarparallelepiped, dessen Ecken notwendig mit Atomen besetzt sind [im Falle eines „einfachen“ Gitters; wenn nicht von vornherein bekannt ist, daß das Gitter „einfach“ ist, so ist nach B. (S. 109) zu verfahren]. Seine Kanten stellen ein mögliches System von Grundvektoren a_1, a_2, a_3 vor. Auf allgemeinste Weise sind die Grundvektoren zu finden, indem man die Gleichungen

$$\eta_1^{(i)} b_1 + \eta_2^{(i)} b_2 + \eta_3^{(i)} b_3 = \frac{n_i}{d_i}, \quad (i = 1, 2, 3), \quad (51)$$

in welchen $\eta_k^{(i)}$ willkürliche ganze Zahlen mit nicht verschwindender Determinante sind, auflöst nach den Vektoren b_1, b_2, b_3 . Diese sind dann die zu a_1, a_2, a_3 „reziproken“ Vektoren¹⁾, und es ist:

$$(a_i b_i) = \begin{cases} 1 & (\text{wenn } i = k) \\ 2 & (\text{„ } i \neq k) \end{cases}, \quad (52)$$

woraus sich die a_1, a_2, a_3 berechnen.

Die aus den drei Interferenzstreifen 1, 2, 3 bestimmten Netzebenen 1, 2, 3 ergeben einen schiefwinkligen Elementarkörper. Es ist leicht zu sehen, daß man von diesem zu einem würfelförmigen übergehen kann, dessen Kante in der Größenordnung mit den Gitterkonstanten D des Steinsalzes übereinstimmt. Wählt man, wie üblich, die Kanten-

¹⁾ M. von Laue, a. a. O., Nr. 48.

richtungen dieses Elementarwürfels zu kristallographischen Achsen, so erhalten die Netzebenen 1, 2, 3 folgende Indizes:

Netzebene 1 (bestimmt aus Streifen 1):	Indizes	(1, 1, 0),
" 2 (" " " 2):	"	(1, 0, 0),
" 3 (" " " 3):	"	(1, 0, 1).

Die kristallographischen Achsen erweisen sich ungefähr parallel den Achsen x, y, z . In der Tat war das Kristallpräparat nach Augenmaß so aufgestellt worden.

B. Kompliziertere Gitter. Sind bei schwierigeren Gittern aus drei Interferenzstreifen drei voneinander verschiedene Netzebenen bestimmt, so ist zunächst zu prüfen, ob die Ecken des von ihnen gebildeten Parallelepipeds sämtlich mit Atomen besetzt sind. Zu dem Zweck werden in die Gleichungen (10), (11) für die $a_{1x} \dots a_{3z}$ die Komponenten der Kanten dieses Parallelepipeds und für die a_0, \dots, c'_0 die bereits in (41), (42) verwendeten Werte eingesetzt. Gleichungen (10), (11) müssen dann erfüllt sein sowohl für $\eta_1 = 1, \eta_2 = 0, \eta_3 = 0$ als auch für $\eta_1 = 0, \eta_2 = 1, \eta_3 = 0$ und $\eta_1 = 0, \eta_2 = 0, \eta_3 = 1$.

Ist ein brauchbares Elementarparallelepiped gefunden, so stellt man diejenigen Netzebenen fest, für welche die Interferenzstreifen in irgend einer Ordnung fehlen und entnimmt daraus, daß der Strukturfaktor für das betreffende Wertsystem der $\eta_1, \eta_2, \eta_3, p$ verschwindet.

Ferner suche man aus den noch unverwendeten Streifen der Platte solche Netzebenen auf, welche sich aus den drei Vektoren a_1, a_2, a_3 nicht ableiten lassen.

Damit sind im allgemeinen genügend Anhaltspunkte gewonnen, um die Lage der übrigen Gitterpunkte zu ermitteln.

§ 5. Weitere Anwendungsmöglichkeiten.

Das in seinen Grundzügen in § 3 und 4 angedeutete Verfahren zur Strukturbestimmung dürfte zu den bekannten in mancher Hinsicht eine Ergänzung darbieten. Insbesondere scheint die Möglichkeit gegeben, es zu einer Präzisionsmethode auszugestalten, nach welcher die Atomabstände und die Winkel im Kristallgitter mit ähnlicher Genauigkeit bestimmt werden können wie bisher die Wellenlängen der Röntgenspektrallinien. Hierfür sprechen die schon in § 2 erwähnte Verwendung des Spektrometerprinzips und die Schärfe und strenge Definiertheit der Interferenzstreifen; ferner aber der Umstand, daß die Bestimmungsstücke n, d einer Netzebene aus verschiedenen, zu demselben p gehörigen Streifen berechnet werden können, und daß aus den so unabhängig voneinander gefundenen Resultaten durch

Ausgleichsrechnung „wahrscheinlichste Werte“ erhalten werden können. Ferner führt ein zwangsläufiger Weg zu den Bestimmungsstücken des Gitters, wogegen in bisherigen Methoden wichtige Schritte durch Probieren getan werden müssen.

Die Interferenzstreifen gestatten noch eine Verwendung in anderer Hinsicht: Bekanntlich beruht die v. Lauesche Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen auf dem Ansatz, daß ein von primärer Röntgenstrahlung getroffenes Atom eine sekundäre Kugelwelle aussendet, welche in fester Phasenbeziehung zur auffallenden steht, und deren Amplitude und Raumverteilung phänomenologisch durch eine Funktion ψ gefaßt wird, welche von den Richtungskosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ und der Wellenlänge λ abhängen kann. Die Intensität des abgelenkten Röntgenlichtes hängt infolge davon von dem „Strukturfaktor¹⁾“ ab, welcher bei mehreren Atomarten die Gestalt hat:

$$|\psi(\alpha\beta) + \psi'(\alpha\beta)e^{2\vartheta'p\pi i} + \psi''(\alpha\beta)e^{2\vartheta''p\pi i} + \dots|^2.$$

(Die Zahl ϑ' gibt an, in welchem Verhältnis der Abstand d der „ungestrichenen“ Netzebenen von der „eingestrichenen“ unterteilt wird; entsprechend ϑ'' usw.) Aus Intensitätsmessungen lassen sich also Aussagen über die Funktionen $\psi, \psi' \dots$, welche Atomeigenschaften repräsentieren, gewinnen. Solche Intensitätsmessungen waren jedoch bisher aus mehreren Gründen unbefriedigend.

Einwandfreie Resultate verspricht Photometrieren eines Streifenquerschnittes, z. B. in der Richtung $\lambda = \text{const}$, also $\alpha_0 = \text{const}$ (mittels Mikrophotometers). Aus den Schwärzungen unmittelbar am Rande außen, sowie im Innern des Streifens folgt das Verhältnis der reflektierten zur auffallenden Intensität, wobei beide praktisch die gleiche Wellenlänge und die gleiche Schichtdicke durchdrungen haben. Auch die unbekannte Energieverteilung im Bremsspektrum und die selektive Empfindlichkeit der photographischen Platte sind bei der Bildung dieses Verhältnisses ausgeschaltet.

Wenn mehrere Querschnitte an verschiedenen Stellen eines Interferenzstreifens photometriert werden, so kommen jedem andere Richtungen $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ und Wellenlängen λ zu, die nach § 4 bekannt sind.

Die Funktionen ψ, ψ', \dots sind somit bestimmbar in ihrer Abhängigkeit von den Richtungen der Strahlen $\{_0, \}$ und der Wellenlänge λ .

Besonderes Interesse verdienen solche Untersuchungen in der Nähe von Fluoreszenzwellenlängen und von Absorptionsgrenzen eines Atoms.

¹⁾ M. von Laue, a. a. O., Nr. 55.

Übersicht: Es werden Versuchsbedingungen für das Zustandekommen neuer Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen angegeben. Die Theorie der Interferenzen wird aufgestellt und an Aufnahmen bestätigt.

Die Hilfsmittel zur Bestimmung des Kristallgitters aus diesen Interferenzen werden angegeben.

Auf einige weitere Anwendungsmöglichkeiten der angegebenen Methoden wird hingewiesen.

Bemerkung. Das benutzte Röntgenspektrometer, ferner eine Röntgenröhre und die Kristalldünnschliffe wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschafft. Ferner stellte die Hochschulvereinigung der Technischen Hochschule Karlsruhe Mittel zur Verfügung. Den genannten Körperschaften spreche ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts.

Zweite Mitteilung.

Von A. Landé in Tübingen.

(Eingegangen am 16. August 1923.)

Inhalt. § 1. Aufspaltungsfaktoren g in starkem Feld; Permanenz der g -Summen. § 2. Intervallfaktoren γ in schwachem Feld. § 3. Umwandlung der γ in starkem Feld; Permanenz der γ -Summen. § 4. Minimale Gesamtänderung von $\Sigma(mg + \gamma)$. § 5. Theoretische Betrachtungen. Zusammenfassung.

In einer früheren Note in dieser Zeitschrift¹⁾ wurden die Serienterme der Multipletts charakterisiert durch drei Quantenzahlen R, K, J , zu denen im Magnetfeld noch eine vierte, m , hinzutritt. Die Komplexterme befolgen dann für ihre in ganzzahligen Schritten aufeinanderfolgenden „inneren“ Quantenzahlen J die Strukturregel

$$|K - R| + \frac{1}{2} \leq J \leq |K + R| - \frac{1}{2}. \quad (1)$$

Ferner gilt für die Differenz $\Delta v_{JJ'}$ zwischen je zwei Termen innerhalb eines Termmultipletts (R, K gemeinsam, J verschieden) die Intervallregel

$$\Delta v_{JJ'} \text{ proportional } (J^2 - J'^2) \quad (1. \text{ Näherung}). \quad (2)$$

Die Terme ($R K J$) zeigen schließlich im äußeren Magnetfeld Verschiebungen $mg.o$, wobei o die normale Larmorpräzessionsfrequenz $= 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ } \S$ und m die „äquatoriale Quantenzahl“ bedeutet, eingeschränkt zwischen den Grenzen:

$$-\left|J - \frac{1}{2}\right| \leq m \leq \left|J - \frac{1}{2}\right|, \quad (3)$$

so daß der Term ($R K J$) grade $2J$ magnetische Komponenten besitzt. Der „Aufspaltungsfaktor“ g ist beherrscht durch die Formel

$$g = \frac{3}{2} + \frac{R^2 - K^2}{2 \left(J^2 - \frac{1}{4}\right)} \quad (\text{schwaches Feld}). \quad (4)$$

Die Intervallregel (2) stellt dabei nur eine erste Näherung (für schwaches inneratomares Feld) dar; ebenso ist auch die g -Formel (4) näherungsweise nur für schwaches äußeres Magnetfeld gültig. Diese Gesetzmäßigkeiten enthüllen das Impulsvektargerüst der Atome in den Komplextermzuständen, so wie es in den Fig. 2 der ersten Mitteilung gezeichnet war, nämlich R als Impulsquantenzahl des Atom-

¹⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923 (1. Mitteilung).

rumpfes, K des Leuchtelektrons und J als resultierenden Drehimpuls des Atoms als Ganzes, m als dessen Komponente auf die Feldrichtung¹⁾. Der anomale Zeemaneffekt ließ sich ferner durch Gleichung (21') der ersten Mitteilung darauf zurückzuführen, daß der Rumpf mit doppelt so großer magnetischer Energie auftritt, als seinem Impuls R normalerweise entsprechen würde. Freilich blieben Einzelheiten, und gerade solche von grundlegender Bedeutung, bei der Sicherstellung dieses Bildes ungeklärt, nämlich die Rolle des Summanden $-\frac{1}{4}$ im Nenner der g -Formel (4). Ferner macht es Schwierigkeit, daß R , K , J und m halbzahlig²⁾ gebrochene Werte annehmen können und daß dabei J und m nach (1) und (3) stets einen Quantenwert weniger zur Verfügung haben als in üblicher Weise zu erwarten wäre³⁾. Besonders paradox ist schließlich, daß bei der Anlagerung des Leuchtelektrons in unstetiger Weise neue Quantenwerte verfügbar werden, nämlich beim Übergang von fehlender zu unendlich schwacher Bindung⁴⁾. Die Lösung dieser Schwierigkeiten

¹⁾ Das Zustandekommen der Komplexterme durch verschiedene Neigung von R und K wurde zuerst in Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 585, 1919 vertreten und von Sommerfeld (Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923) ausgebaut. Die Deutung von Sommerfelds (Ann. d. Phys. **63**, 121, 1920) inneren Quantenzahlen J wurde in ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921 gegeben.

²⁾ Die Halbzahligkeit der m (bei den graden Multipletts) wurde zuerst durch die Termanalyse der Zeemantypen erwiesen. Heisenberg benutzte in seinem (inzwischen verlassenen) magnetooptischen Atommodell auch halbzahlige R und K , ließ aber J ganzzahlig. Bohr hält an der Ganzzahligkeit der k fest, läßt aber neuerdings (Kayserheft, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923) für m und j halbe Zahlen zu; jedoch sind seine j und k um $\frac{1}{2}$ größer als unsere J und K .

³⁾ Das Bohrsche Verbot der Querstellung $m = 0$ dürfte durch den anomalen Zeemaneffekt, speziell durch jede π -Komponente in der Bildmitte, als widerlegt gelten. Nur bei den graden Multipletts (mit $m = +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, \dots$) fehlt die Querstellung, aber nicht wegen eines speziellen Verbots, sondern wegen der allgemeinen Auswahl (3) der Stellungen m im Magnetfeld. Die Stern-Gerlach'schen Versuche, welche die Zeemanterme enthüllen, sind damit in bester Übereinstimmung: Silber (Dublett-S-Term) mit $m = \pm\frac{1}{2}$ und $g = 2$, also $mg = \pm 1$ muß rechts und links abgelenkte Strahlen geben mit ± 1 Magneton als Momentkomponente in der Kraftlinienrichtung. Quecksilber (Singulett-S-Term) dagegen sollte unabgelenkte Strahlen geben, weil hier die Momentkomponente $m = 0$ ist. Wie ich höre, stimmt auch hier die mechanische Bestimmung paramagnetischer Momentkomponenten mit der spektroskopischen überein. Aus demselben Grunde zeigt Helium (Parhelium, Singulett, S-Term) keinen Paramagnetismus.

⁴⁾ A. Landé, 1. Mitteilung, l. c., S. 202, § 6. Dort wurde die erwähnte Paradoxie zu mildern versucht, jedoch möchte Verf. die dortigen Bemerkungen in dieser Form nicht aufrecht erhalten. Vgl. ferner N. Bohr, Kayserheft, Ann. d. Phys. l. c., und A. Landé, Naturwissenschaften **11**, 726, 1923. Die dortigen Gleichungen sind zu verbessern in $J^+ = R - \frac{1}{2}$ und $2J^+ = 2R - 1$.

Tabelle 1. Singuletterme $R = 1/2$.

$\frac{m}{KJ}$	-2	-1	0	1	2
$1/2 \ 1/2$			$0 \rightarrow 0$ ($0 \rightarrow 0$)		
$3/2 \ 3/2$		$-1 \rightarrow -1$ ($0 \rightarrow 0$)	$0 \rightarrow 0$ ($0 \rightarrow 0$)	$1 \rightarrow 1$ ($0 \rightarrow 0$)	
$5/2 \ 5/2$	$-2 \rightarrow -2$ ($0 \rightarrow 0$)	$-1 \rightarrow -1$ ($0 \rightarrow 0$)	$0 \rightarrow 0$ ($0 \rightarrow 0$)	$1 \rightarrow 1$ ($0 \rightarrow 0$)	$2 \rightarrow 2$ ($0 \rightarrow 0$)

Quartetterme $R = 4/2$.

$\frac{m}{KJ}$	$-7/2$	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
$1/2 \ 2$			$-3 \rightarrow -3$ ($0 \rightarrow 0$)	$-1 \rightarrow -1$ ($0 \rightarrow 0$)	$1 \rightarrow 1$ ($0 \rightarrow 0$)	$3 \rightarrow 3$ ($0 \rightarrow 0$)		
$3/2$	$-4 \rightarrow -4$ ($1/2 \rightarrow 1/2$)	$-12/5 \rightarrow -2$ ($1/2 \rightarrow 1/6$)	$-4/5 \rightarrow 0$ ($1/2 \rightarrow -1/6$)	$4/5 \rightarrow 2$ ($1/2 \rightarrow -1/2$)	$12/5 \rightarrow 3$ ($1/2 \rightarrow 0$)	$12/5 \rightarrow 3$ ($1/2 \rightarrow 0$)	$4 \rightarrow 4$ ($1/2 \rightarrow 1/2$)	
2		$-39/15 \rightarrow -3$ ($-1/3 \rightarrow 0$)	$-13/15 \rightarrow -1$ ($-1/3 \rightarrow 0$)	$13/15 \rightarrow 1$ ($-1/3 \rightarrow 0$)	$39/15 \rightarrow 2$ ($-1/3 \rightarrow 1/6$)			
1			$-4/3 \rightarrow -2$ ($-5/6 \rightarrow -1/2$)	$4/3 \rightarrow 0$ ($-5/6 \rightarrow -1/6$)				
4	$-5 \rightarrow -5$ ($3/5 \rightarrow 3/6$)	$-25/7 \rightarrow -3$ ($3/5 \rightarrow 1/5$)	$-15/7 \rightarrow -1$ ($3/5 \rightarrow -1/5$)	$-5/7 \rightarrow 1$ ($3/5 \rightarrow 3/5$)	$5/7 \rightarrow 2$ ($3/5 \rightarrow -3/10$)	$16/7 \rightarrow 3$ ($3/5 \rightarrow 0$)	$25/7 \rightarrow 4$ ($3/5 \rightarrow 3/10$)	$5 \rightarrow 5$ ($3/5 \rightarrow 3/5$)
$3/2$		$-120/35 \rightarrow -4$ ($-1/10 \rightarrow 3/10$)	$-72/35 \rightarrow -2$ ($-1/10 \rightarrow 1/10$)	$-34/35 \rightarrow 0$ ($-1/10 \rightarrow -1/10$)	$24/35 \rightarrow 1$ ($-1/10 \rightarrow 0$)	$72/35 \rightarrow 2$ ($-1/10 \rightarrow 1/10$)	$120/35 \rightarrow 3$ ($-1/10 \rightarrow 1/5$)	
2			$-9/5 \rightarrow -3$ ($-3/5 \rightarrow 0$)	$-3/5 \rightarrow -1$ ($-3/5 \rightarrow 0$)	$3/5 \rightarrow 0$ ($-3/5 \rightarrow -1/10$)	$9/5 \rightarrow 1$ ($-3/5 \rightarrow -1/6$)		
1				$0 \rightarrow -2$ ($-9/10 \rightarrow -3/10$)	$0 \rightarrow -1$ ($-9/10 \rightarrow -3/5$)			

KJ	m	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+3/2$	$+5/2$
$1/2$	1			$-1 \rightarrow -1$ (0 → 0)	$1 \rightarrow 1$ (0 → 0)		
$3/2$	2	$-2 \rightarrow -2$ ($1/3 \rightarrow 1/3$)	$-2/3 \rightarrow 0$ ($1/3 \rightarrow -1/3$)		$2/3 \rightarrow 1$ ($1/3 \rightarrow 0$)	$2 \rightarrow 2$ ($1/3 \rightarrow 1/3$)	
	1		$-1/3 \rightarrow -1$ ($-2/3 \rightarrow 0$)		$1/3 \rightarrow 0$ ($-2/3 \rightarrow -1/3$)		
$5/2$	3	$-3 \rightarrow -3$ ($2/5 \rightarrow 2/5$)	$-9/5 \rightarrow -1$ ($2/5 \rightarrow -2/5$)	$-3/5 \rightarrow 0$ ($2/5 \rightarrow -1/5$)	$2/5 \rightarrow 1$ ($2/5 \rightarrow 0$)	$9/5 \rightarrow 2$ ($2/5 \rightarrow 1/5$)	$3 \rightarrow 3$ ($2/5 \rightarrow 2/5$)
	2	$-6/5 \rightarrow -2$ ($-3/5 \rightarrow 1/5$)	$-2/5 \rightarrow -1$ ($-3/5 \rightarrow 0$)		$2/5 \rightarrow 0$ ($-3/5 \rightarrow -1/5$)	$6/5 \rightarrow 1$ ($-3/5 \rightarrow -2/5$)	
Tripletterme $R = 3/2$.							
KJ	m	-3	-2	-1	0	1	2
$1/2$	$3/2$			$-2 \rightarrow -2$ (0 → 0)	$0 \rightarrow 0$ (0 → 0)	$2 \rightarrow 2$ (0 → 0)	3
$3/2$	$5/2$	$-3 \rightarrow -3$ ($4/9 \rightarrow 4/9$)	$-3/2 \rightarrow -1$ ($4/9 \rightarrow 0$)	$0 \rightarrow 1$ ($4/9 \rightarrow 4/9$)	$3/2 \rightarrow 2$ ($4/9 \rightarrow 0$)	$3 \rightarrow 3$ ($4/9 \rightarrow 4/9$)	
	$3/2$		$-3/2 \rightarrow -2$ ($-4/9 \rightarrow 0$)	$0 \rightarrow 0$ ($-4/9 \rightarrow 0$)	$3/2 \rightarrow 1$ ($-4/9 \rightarrow 0$)		
$1/2$				$0 \rightarrow -1$ ($-8/9 \rightarrow -4/9$)			
$5/2$	$7/2$	$-4 \rightarrow -4$ ($8/15 \rightarrow 8/15$)	$-8/3 \rightarrow -2$ ($8/15 \rightarrow 0$)	$-4/3 \rightarrow 0$ ($8/15 \rightarrow -8/15$)	$0 \rightarrow 1$ ($8/15 \rightarrow -4/15$)	$4/3 \rightarrow 2$ ($8/15 \rightarrow 0$)	$4 \rightarrow 4$ ($8/15 \rightarrow 8/15$)
	$5/2$	$-14/6 \rightarrow -3$ ($-4/15 \rightarrow 4/15$)	$-7/6 \rightarrow -1$ ($-4/15 \rightarrow 0$)	$0 \rightarrow 0$ ($-4/15 \rightarrow 0$)	$7/6 \rightarrow 1$ ($-4/15 \rightarrow 0$)	$8/3 \rightarrow 3$ ($9/15 \rightarrow 4/15$)	$4 \rightarrow 4$ ($8/15 \rightarrow 8/15$)
$3/2$			$-1/2 \rightarrow -2$ ($-12/15 \rightarrow 0$)	$0 \rightarrow -1$ ($-12/15 \rightarrow -4/15$)	$1/2 \rightarrow 0$ ($-12/15 \rightarrow -8/15$)		

muß der Zukunft überlassen werden, als Vorarbeit dazu ist aber die Kenntnis der Multipletts in starken äußeren Magnetfeldern erwünscht (Paschen-Back-Effekt).

§ 1. Theoretisch ist hier, nach den früheren speziellen Untersuchungen von W. Voigt, A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ein wichtiger Fortschritt durch W. Pauli¹⁾ erreicht worden durch Aufstellung eines allgemeinen Schemas für die Aufspaltungsgrößen mg bei der erwähnten Klasse von Multipletts in starken Feldern. In seiner Note gibt Pauli nicht vollständig an, welche einzelnen Zeemanterme mg mit gemeinsamen m, R, K aber verschiedenem J in die einzelnen Paschen-Back-Terme desselben m, R, K übergehen sollen. Jedoch verdankt Verf. einer brieflichen Mitteilung von Pauli die Kenntnis mehrerer solcher Zuordnungsmöglichkeiten, unter denen die von Pauli als wahrscheinlichste bezeichnete in der Tat allein den Beobachtungen gerecht wird und sich übrigens auf Grund eines allgemeineren Postulats ableiten läßt (s. unten Gleichung 13). Diese Paulische Zuordnung: Zeemanterm \rightarrow Paschen-Back-Term ist in Tabelle 1 wiedergegeben. (Die Bedeutung der eingeklammerten Ziffern wird in § 2 erklärt.) Für die Dubletts stimmt sie mit der früheren von Sommerfeld²⁾ und Heisenberg³⁾ überein.

Wesentlich ist dabei, daß die Änderungen der Aufspaltungsterme mg , die zu bestimmtem m, R, K bei verschiedenen J gehören, beim Übergang von schwachem zu starkem Feld im Mittel verschwinden, d. h.

$$\sum_J mg_{\text{stark}} = \sum_J mg_{\text{schwach}}, \quad \text{also} \quad \sum_J (g_{\text{stark}} - g_{\text{schwach}}) = 0, \quad (5)$$

da m beim Übergang erhalten bleibt. Mit Hilfe dieses Prinzips⁴⁾ der „Permanenz der g -Summen“ gelingt es Pauli, die g -Formel (4) für schwache Felder abzuleiten aus der vorausgesetzten Kenntnis der mg in starken Feldern, wo sie ganzzahlige Werte besitzen (vgl. Tabelle 1).

§ 2. Die Verwandlung der g ist aber nicht die einzige Wirkung des starken Feldes. Vielmehr kommt hinzu eine Verschiebung der Komplexterme selber: Nennt man $\Delta\nu_J$ den feldlosen Abstand eines Serienterms vom „Schwerpunkt“ ν_0 seines Multipletts (s. u.) und zerlegt

¹⁾ W. Pauli, Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffekts, ZS. f. Phys. 16, 155, 1923.

²⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 8, 257, 1922.

³⁾ W. Heisenberg, ebenda S. 273, 1922.

⁴⁾ Das Prinzip ist im wesentlichen schon von W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 8, 273, 1922, besonders S. 281 benutzt worden.

$\Delta\nu_J$ in zwei Faktoren $\Delta\nu_J = \gamma \cdot \omega$ mit einem von J abhängigen „Intervallfaktor“ γ und einer für das ganze Multiplett gemeinsamen Frequenzgröße ω , so wird ein Aufspaltungsterm ν im Magnetfeld beschrieben durch

$$\nu = \nu_0 + \gamma \cdot \omega + m g \cdot o. \quad (6)$$

Hierin tritt im starken Feld nicht nur eine Verwandlung von g , sondern auch von γ ein, während m , ω und o erhalten bleiben.

Die Frequenzgröße ω ist zwar für alle Terme eines Multipletts gemeinsam, im übrigen aber der verschiedensten Werte fähig (ω hängt eng zusammen mit der gemeinsamen „Präzessionsfrequenz“ o_i von K und R um J infolge der Koppelung des Leuchtelektrons an den Rumpf, nämlich $\omega = o_i \cdot R \cdot K : J$).

Tabelle 2 gibt die Intervallfaktoren γ bei fehlendem bzw. sehr schwachem äußeren Magnetfeld wieder, berechnet nach der Formel

$$\gamma = \frac{J^2 + \frac{1}{4} - R^2 - K^2}{2 R K} \quad (\text{schwaches Feld}). \quad (6)$$

Diese Formel legt den „Schwerpunkt“ des Termmultipletts so fest, daß der Term $(R K J)$ mit γ als Hebelarm und mit dem Gewicht $2J$ (d. i. die Anzahl seiner Zeemankomponenten) auftritt, so daß gilt¹⁾

$$\sum_J 2J \cdot \gamma = 0. \quad (6')$$

Aus (6) folgt sofort für das Intervall zwischen zwei Termen eines Multipletts (R, K gemeinsam, J verschieden):

$$\Delta\nu_{JJ'} = \Delta\nu_J - \Delta\nu_{J'} = (\gamma - \gamma') \omega \text{ proportional } (J^2 - J'^2) \quad (7)$$

in Übereinstimmung mit der obigen Intervallregel (2). Entsprechend sind am Kopf der Tabelle 2 die Intervallverhältnisse der Multiplettterme angegeben. Die Tabelle 2 für die Intervallfaktoren γ im schwachen Felde ist das Gegenstück zu der früheren Zusammenstellung der Aufspaltungsfaktoren g im schwachen Felde in Tabelle 3 der ersten Mitteilung.

Während bei fehlendem bzw. schwachem äußerem Feld die $2J$ -Zeemankomponenten eines Terms $(R K J)$ gemeinsames γ besitzen, wandeln sich die γ -Werte in verschiedener Weise um, wenn ein starkes Feld angelegt wird. Diese Umwandlung ($\gamma_{\text{schwach}} \rightarrow \gamma_{\text{stark}}$) wird durch die eingeklammerten Zahlen der Tabelle 1 für jede Zeemankomponente (m, R, K, J) dargestellt, als Gegenstück

¹⁾ Je zwei p-Terme des Na-Spektrums haben z. B. nach Voigt einen Schwerpunkt ν_0 , von dem aus p_1 um $+1/3$, p_2 um $-2/3$ entfernt liegt, ein Spezialfall von Tabelle 2 der Intervallfaktoren γ .

Tabelle 2.

$\Delta\nu$ $\begin{array}{c} J \\ K \end{array}$	$\begin{array}{c} = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : \\ 1/2 \quad 3/2 \quad 5/2 \quad 7/2 \quad 9/2 \quad 11/2 \quad 13/2 \quad 15/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} = 3/2 : 5/2 : 7/2 : 9/2 : 11/2 : 13/2 : 15/2 : \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \Delta\nu \\ J \\ K \end{array}$
$\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \\ 7/2 \\ 9/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Singulets} \\ R = 1/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Doublets} \\ R = 2/2 \end{array}$
$\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \\ 7/2 \\ 9/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0 \\ -8/9 \\ -12/15 \\ -4/9 \\ -4/15 \\ -16/21 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Triplets} \\ R = 3/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Quartets} \\ R = 4/2 \end{array}$
$\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \\ 7/2 \\ 9/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0 \\ -12/15 \\ -20/25 \\ -32/35 \\ -40/45 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Quintets} \\ R = 5/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Sextets} \\ R = 6/2 \end{array}$
$\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \\ 7/2 \\ 9/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0 \\ -16/21 \\ -24/35 \\ -36/63 \\ -48/63 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Septets} \\ R = 7/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Oketts} \\ R = 8/2 \end{array}$
$\begin{array}{c} K \\ J \\ \Delta\nu \end{array}$	$\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \\ 7/2 \\ 9/2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array}$	$\begin{array}{c} K \\ J \\ \Delta\nu \end{array}$

zu den darüberstehenden Umwandlungen ($mg_{\text{schwach}} \rightarrow mg_{\text{stark}}$) von Pauli. Beide zusammen geben erst die Umwandlung des Terms $v = v_0 + \gamma \cdot \omega + mg \cdot o$ im Magnetfeld vollständig wieder.

§ 3. Bevor wir angeben, wie die γ -Werte der Tabelle 1 in starkem Feld berechnet sind, muß die Paulische Berechnung der g -Werte in starken Feldern (Tabelle 1) beschrieben werden.

Im starken Feld setzt sich nach Pauli die äquatoriale Quantenzahl m zusammen aus zwei Summanden $m = m_R + m_K$ (bei Pauli m_1 und μ genannt), nämlich in unserer Schreibweise:

$$\left. \begin{aligned} m_R &= J - K, & m_K &= m - (J - K) \text{ für } m \geq R - K \\ m_R &= m - (R - J), & m_K &= R - J \text{ für } m \leq R - K \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

und es soll im starken Feld mg nach Pauli die Werte

$$mg = m + m_R = m_K + 2m_R \quad (\text{starkes Feld}) \quad (9)$$

besitzen; Tabelle 1 gibt diese mg in starken neben den Werten (4) von mg in schwachen Feldern wieder.

Wir berechnen nun, mit Hilfe von m_R und m_K aus (8), die γ -Werte in starken Feldern durch die Formel:

$$\gamma = \frac{m_R}{J} \cdot \frac{m_K}{K} \quad (\text{starkes Feld}). \quad (10)$$

Hiernach sind die Intervallfaktoren γ der Tabelle 1 in starkem Feld neben den Werten (6) in schwachem Feld gewonnen.

Ebenso wie bei Paulis g -Umwandlung das Heisenbergsche Permanenzprinzip der g -Summen (5) erfüllt war, so gilt hier eine entsprechende „Permanenz der γ -Summen“, derart, daß die Änderungen der Intervallfaktoren γ beim Übergang vom schwachen zum starken Feld im Mittel bei jedem Multiplett verschwinden; d. h. also

$$\sum_J (\gamma_{\text{stark}} - \gamma_{\text{schwach}}) = 0. \quad (11)$$

Ebenso wie Pauli mit Hilfe von (5) aus den mg im starken Feld die mg im schwachen Feld, d. h. die g -Formel (4) ableiten konnte, so kann man nach demselben Rezept (vgl. Pauli, l. c., S. 163) aus den durch (10) als bekannt angenommenen γ -Werten im starken Feld die einzelnen γ -Werte im schwachen Feld und damit die γ -Formel (6) mit Hilfe des Permanenzprinzips (11) ableiten, oder auch umgekehrt die Formel (10) aus (6) gewinnen.

§ 4. Es ist nun von Interesse, daß sich die auf den ersten Blick so merkwürdige Paulische Vorschrift (8) zur Berechnung von m_R und m_K als Funktion von m , R , K , J ersetzen läßt durch ein allgemeineres Postulat. Zunächst ist nach Pauli zu deuten m_R als äquatoriale Quantenzahl des Rumpfes für sich, m_K des Leuchtelektrons für sich

im starken Feld. Demnach hat man, analog (3) im starken Feld, für m_R und m_K die Werte:

$$\begin{aligned} -|R - 1/2| &\leq m_R \leq |R - 1/2| \\ -|K - 1/2| &\leq m_K \leq |K - 1/2| \end{aligned} \quad m_R + m_K = m \quad (12)$$

zu erwarten. Setzt man nun die Gleichungen (9) (10), nämlich

$$\begin{aligned} mg &= m_K + 2m_R \\ \gamma &= \frac{m_K}{K} \cdot \frac{m_R}{R} \end{aligned} \quad m = m_R + m_K$$

im starken Feld als bekannt voraus, so gibt es wegen (12) im ganzen $4RK$ einzelne mg und ebenso viele einzelne γ im starken Feld. Im schwachen Feld gehören zum gleichen m , R , K ebenfalls $4RK$ [durch (4) und (6) bestimmte] Werte g und γ . Unbekannt ist aber zunächst die Einzelzuordnung der starken g und γ zu den schwachen g und γ mit gemeinsamem m . Diese Einzelzuordnung ist auch in Paulis Note offen gelassen, jedoch in seinem erwähnten Brief gemäß (8) angenommen worden. Es zeigt sich nun, daß diese Einzelzuordnung statt durch die Hypothese (8) auch gewonnen werden kann durch das folgende Postulat:

Die zu einem m , R , K bei verschiedenem J gehörenden Werte von g und γ im schwachen Feld gehen einzeln in solche einzelne g und γ im starken Feld über, daß die Summe

$$\sum (mg_{\text{stark}} - mg_{\text{schwach}}) + (\gamma_{\text{stark}} - \gamma_{\text{schwach}})^2 = \text{Minimum} \quad (13)$$

unter allen möglichen Einzelzuordnungen wird.

Man erkennt dies an Tab. 1, wo die Änderungen $(mg_{\text{stark}} - mg_{\text{schwach}})$ und $(\gamma_{\text{stark}} - \gamma_{\text{schwach}})$ sich im allgemeinen möglichst aufheben. Würde man aber bei gegebenem mRK die Plätze zweier mg_{stark} und gleichzeitig die der zugehörigen γ_{stark} in Tabelle 1 vertauschen, so würde die Summe (13) stets größer werden. Es scheint demnach, daß die der Tabelle 1 zugrunde liegende Paulische Zuordnung (8) der starken zu den schwachen mg erst ihren Sinn enthüllt, wenn man die in der vorliegenden Arbeit behandelten Gesetze der Intervallfaktoren γ in schwachen und starken Feldern mit in Betracht zieht.

§ 5. Zum Schluß gehen wir noch auf die modellmäßige Deutung der g - und γ -Umwandlungen ein. Wie in der ersten Mitteilung angenommen wurde, zeigen die Impulsvektoren RKJ (s. die dortigen Figg. 1 und 2) im schwachen Feld die Neigungen:

$$\left. \begin{aligned} \cos(RK) &= \frac{J^2 - R^2 - K^2}{2RK}, & \cos(RJ) &= \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2RJ}, \\ \cos(JK) &= \frac{m}{J}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Im starken Feld bilden andererseits R und K mit der Feldrichtung \mathfrak{H} die Neigungen:

$$\cos(R\mathfrak{H}) = m_R:R, \quad \cos(K\mathfrak{H}) = m_K:K. \quad (15)$$

Der Übergang der g von (4) nach (9) und der γ von (6) nach (10) würde sich also in der einfachen Form

$$\left. \begin{aligned} mg &= \cos(J\mathfrak{H}) \cdot (J + R \cos(RJ)) \rightarrow K \cos(K\mathfrak{H}) + 2R \cos(R\mathfrak{H}) \\ \gamma &= \cos(RK) \rightarrow \cos(R\mathfrak{H}) \cdot \cos(K\mathfrak{H}) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

schreiben lassen, wenn nicht bei schwachem Feld in der g -Formel (4) im Nenner $J^2 - 1/4$ statt J^2 und in der γ -Formel (6) im Zähler $J^2 + 1/4$ statt J^2 stände. Daß für den Gesamtimpuls J das Verbot $J = 1/2 \rightarrow J = 1/2$ empirisch gilt, ist nach einer Bemerkung von Bohr¹⁾ auch theoretisch verständlich, da entsprechend (3) das zugehörige m im Magnetfeld den einzigen Wert $m = 0$ (Querstellung von Atomachse und Feld) zur Verfügung hat. Bei diesem Impulsvektargerüst RKJ bleibt freilich die Rolle des Summanden $+1/4$ bzw. $-1/4$ in γ und g gänzlich ungeklärt; nur in formaler Weise erkennt man die Notwendigkeit seiner Existenz, weil ohne das $+1/4$ die Permanenz der g - und γ -Summen verletzt wäre. Offenbar hat man hier in schwachem Feld gerade einen der Fälle, wo die besonders von Bohr erwartete Durchbrechung der Mechanik in den stationären Quantenzuständen gekoppelter Systeme näher verfolgt werden kann. Das Geschehen scheint sich hier nicht durch die mechanischen Gesetze, sondern durch Postulate, wie obige Permanenzforderung, zu regeln.

Im starken Feld, wo die gegenseitige Koppelung von K mit R von der Koppelung des R und K für sich mit dem Feld \mathfrak{H} übertönt wird, bleibt dagegen die Mechanik offenbar in weiterem Umfange in Kraft, da in (9) und (10) ein Summand $+1/4$ nicht auftritt²⁾.

Sieht man zunächst von der ungeklärten Rolle des $\pm 1/4$ in der g - und γ -Formel bei schwachem Feld ab, so gelangt man zu folgenden Vorstellungen: Die g -Formel (16) im schwachen Feld zeigt, daß der

1) N. Bohr, Kayserheft, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923, besonders S. 280.

2) Bei dem oft behandelten Problem der Helium-Serienterme hätte man demnach zunächst die Energie der beiden Elektronen (ein Rumpfelektron R und ein Leuchtelektron K) im starken magnetischen Feld zu berechnen und daraus formal, unter Beachtung der Permanenz der m - g - und γ -Summen, zu fehlendem Feld überzugehen. Besonders einfach gestaltet sich die Rechnung bei den Singulettermen des Parhe, zu denen der Normalzustand gehört, da bei ihnen g und γ sich gar nicht ändern (s. Tabelle 1), wenn man bei der Stellung $m = 0$ vom starken zum schwachen Feld übergeht. Unmechanisch ist aber auch im starken Feld die verdoppelte magnetische Energie des Rumpfes, aber auch diese kommt beim Singulettssystem wegen $m_R = 0$ nicht in Betracht.

Rumpf mit doppelt so großer magnetischer Energie auftritt als seinem Impuls R normalerweise entsprechen sollte. Im starken Feld äußert sich dieselbe Eigenschaft des Rumpfes nach Pauli in reiner Form in dem Glied $2R \cos(R \mathfrak{H})$ neben dem normalen $1K \cos(K \mathfrak{H})$ nach (16). Hier wird der doppelt magnetische Rumpf für sich und das normal magnetische Leuchtelektron für sich, ohne Rücksicht auf die gegenseitige Koppelung, quantenmäßig im Feld mit den Winkeln (15) eingestellt.

Die γ -Formel (16) im schwachen Feld zeigt ferner als Ursache für die Termverschiebung $\Delta \nu_J$ gegen den Schwerpunkt ν_0 des Multipletts die gegenseitige Energie von R gegen K , proportional ihrem Neigungskosinus, welcher hier dauernd konstant bleibt, indem R und K um J als invariable Atomachse eine Präzessionsbewegung ausführen, und J gleichzeitig langsam um \mathfrak{H} präzessiert [mit der anomalen¹⁾ Frequenz $g \cdot o$]. Im starken Feld ist der Winkel (R, K) dagegen zeitlich veränderlich, indem R für sich (mit $2o$) und K für sich (mit o) um \mathfrak{H} präzessiert, so daß die gegenseitige Energie von K gegen R durch den Mittelwert

$$\overline{\cos(RK)} = \cos(R \mathfrak{H}) \cdot \cos(K \mathfrak{H})$$

gemessen wird.

Die Verhältnisse bei mittleren Feldern könnte man provisorisch verfolgen an Hand eines Ersatzmodells, dessen einzige Anomalität darin besteht, daß der Rumpf R eine verdoppelte Winkelgeschwindigkeit um die jeweilige Achse des auf ihn wirkenden resultierenden Drehmoments zeigt. In der g - und γ -Formel dieses Ersatzmodells würde aber bei schwachem Feld das $\pm 1/4$ fehlen.

Zusammenfassung.

Zur theoretischen Beherrschung des Paschen-Back-Effekts muß man nicht nur die Umwandlung der Aufspaltungsfaktoren g , sondern auch die Umwandlung der Intervallfaktoren γ in Betracht ziehen.

Die Normalisierung der g nach Pauli unter Benutzung von Heisenbergs „Permanenz der g -Summen“ zeigt nun, daß in starkem Feld die Mechanik für die stationären Quantenzustände in weiterem Maße gültig ist, als im schwachen Feld, wo die innere Koppelung überwiegt und nach Bohr die Mechanik außer Kraft sein soll [Glieder $-1/4$ im Nenner der g -Formel (4)]. Um die feldlose Termintervallregel abzuleiten, können daher die Intervallfaktoren γ zunächst im starken Feld mechanisch (mit R, K, J als Grundlage der

¹⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. 7, 398, 1921.

Modellvorstellung) berechnet, dann mit Benutzung einer „Permanenz der γ -Summen“ der Übergang zum schwachen Feld vollzogen werden, wobei sich eine Ausschaltung der Mechanik als notwendig erweist [Glied $+ 1/4$ in der γ -Formel (6)]. Man kann die beiden Permanenzforderungen anschaulich deuten als Forderung der Erhaltung des Drehmoments, welches jede Gruppe von Termkomponenten mit gemeinsamem m bezüglich des Multiplettschwerpunkts besitzt. Dadurch wird bewirkt, daß gleichzeitig der Schwerpunkt des Termmultipletts erhalten bleibt, wenn man von fehlendem zu starkem Magnetfeld übergeht:

$$\sum_{J,m} mg \equiv 0 \quad \text{und} \quad \sum_{J,m} \gamma \equiv 0. \quad (17)$$

Auf Grund der Permanenzprinzipien wird eine Methode zur Berechnung feldloser Termenergien als Ersatz für die bei gekoppelten Systemen ungültige Mechanik vorgeschlagen, welche besonders einfach bei Singulettermen (Parhelium) anwendbar ist.

Über die Kathodentemperatur in der Glimmentladung der Edelgase.

Von A. Rüttenauer in Berlin.

Wissenschaftliche Mitteilung der Studiengesellschaft
für elektrische Beleuchtung m. b. H.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1923.)

An normalen Osramglimmlampen werden Messungen der Kathodentemperatur in Helium, Neon und Argon in ihrer Abhängigkeit vom Wattverbrauch und Druck ausgeführt.

An der Kappe der Glimmlampe (s. Fig. 1), die Kathode war, war als Thermoelement ein Eisendraht von 0,2 mm Durchmesser und ein Konstantandraht von 0,4 mm Durchmesser angelötet. Die zweiten Lötstellen befanden sich außerhalb der Lampe am Ende eines an die Lampe angeschmolzenen Glasrohres. Bei jeder Lampe wurde vor den eigentlichen Messungen das Thermoelement geeicht. Die durch die Temperaturdifferenz entstandene elektromotorische Kraft wurde mittels der Stromstärke gemessen¹⁾.

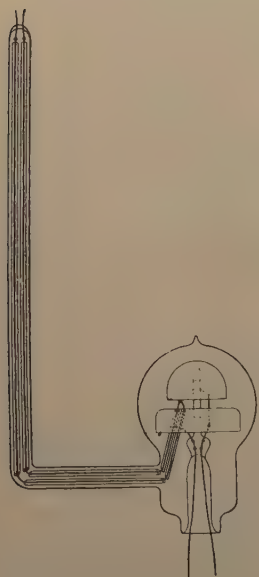


Fig. 1.

I. Messung der Kathodentemperatur, Abhängigkeit vom Wattverbrauch. Es wurde die Kathodentemperatur nach verschiedenen Brenndauerstunden der Lampe bestimmt. Die Messungen während der ersten 50 Stunden Brenndauer ergaben größere Abweichungen infolge von Absorption von Gasverunreinigungen, die bei der Herstellung der Lampe in derselben noch zurückgeblieben waren. Erst nach längerer Brenndauer erhält man konstantere Werte der Kathodentemperatur. Aber auch hier erhält man niemals genau übereinstimmende Werte infolge dauernder Gasveränderung während der Entladung. Selbst bei zwei direkt aufeinanderfolgenden Messungen können die Unterschiede

der gemessenen Temperaturen 1 bis 2 Proz. betragen, ein Betrag, der über die Fehlergrenze der Messung hinausgeht. In Tabelle 1 sind

¹⁾ Dieses Messungsverfahren erfolgte auf einen Vorschlag von Herrn Dr. Skaupy.

die Messungen der Kathodentemperatur in Helium, Neon, Argon und einem Neon-Heliumgemisch von 25 Proz. Helium und 75 Proz. Neon bei 10 mm Hg nach 100 und 200 Stunden Brenndauer angegeben.

Tabelle 1.

Gas	Brenndauer in Stunden	Stromstärke in mA.	Klemmenspannung in Volt	Watt	Kathoden- temperatur in C°
Helium . .	100	6	184	1,10	37
	100	10	191	1,91	46
	100	15	208	3,12	66
	100	20	224	4,48	83
	100	25	241	6,02	100
	200	5	183	0,91	34
	200	10	194	1,94	49
	200	15	212	3,18	67
	200	20	229	4,58	84
	200	25	249	6,12	101
Neon . .	100	5	153	0,76	57
	100	10	163	1,83	87
	100	15	175	2,62	114
	100	20	190	3,80	140
	100	25	210	5,25	172
	200	5	149	0,745	59
	200	10	161	1,61	82
	200	15	172	2,58	110
	200	20	184	3,68	136
	200	25	204	5,10	167
Argon . .	100	6	212	1,27	126
	100	10	219	2,19	145
	100	15	221	3,31	198
	100	20	224	4,48	226
	100	25	224	5,60	249
	200	6	204	1,22	130
	200	10	209	2,09	154
	200	15	214	3,21	199
	200	20	216	4,32	230
	200	25	219	5,47	251
Neon-Helium	100	5	149	0,74	46
	100	10	161	1,61	77
	100	15	167	2,50	97
	100	20	173	3,46	114
	100	25	182	4,55	129
	200	5	152	0,76	45
	200	10	157	1,57	74
	200	15	162	2,43	92
	200	20	169	3,38	110
	200	25	179	4,47	128

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist die Kathodentemperatur in Helium infolge der größeren Wärmeleitfähigkeit am kleinsten, in Argon am größten. Die Abhängigkeit der Kathodentemperatur vom Wattverbrauch ist in Fig. 2 dargestellt. Bis etwa 4 Watt besteht eine lineare Abhängigkeit. Oberhalb 4 Watt erhält man zu kleine Werte

der Kathodentemperatur. Die normale Belastung der Glimmlampen liegt nämlich unterhalb 4 Watt, oberhalb derselben werden infolge zu großer Belastung Verunreinigungen, hauptsächlich Wasserstoff frei, die bei einer Füllung von Argon und Neon temperaturerniedrigend wirken. Im Falle von Helium macht sich dies nicht bemerkbar, da die Wärmeleitfähigkeiten von Helium und Wasserstoff annähernd gleich sind.

II. Abhängigkeit der Kathodentemperatur vom Druck. Es wurde ferner die Kathodentemperatur im Neon-Helium bei 5, 10

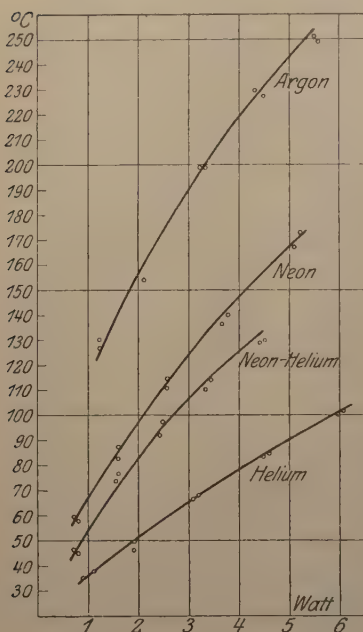


Fig. 2.

und 20 mm Hg Druck ebenfalls nach verschiedenen Brenndauerstunden gemessen. Die aus mehreren Messungen erhaltenen Mittelwerte der Kathodentemperatur bei verschiedenen Drucken sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Da die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Druck zunimmt, so müßte man bei größeren Drucken eine geringere Temperatur erwarten. Es findet jedoch, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, eine geringe Zunahme der Temperatur statt. Die Zunahme der Temperatur kann wohl nur verursacht sein durch die schärfer begrenzte und geringere Dicke des negativen Glimmlichts bei höher werdendem Druck. Dieses Resultat stimmt auch mit Messungen von Hodgson¹⁾ überein. Hodgson stellte nämlich fest, daß die Ka-

thodentemperatur in Luft, Sauerstoff und Kohlendioxyd bei etwa 1 mm Hg ein Minimum besitzt und von 1 mm ab mit zunehmendem Druck schwach ansteigt.

III. Einfluß von Verunreinigungen auf die Kathodentemperatur. Je größer die Unterschiede des Wärmeleitvermögens des Füllgases und der in Betracht kommenden Verunreinigungen sind, desto mehr beeinflussen die Verunreinigungen die Kathodentemperatur. Besonders ausgeprägt ist dies bei Argon. Man hat hier bei demselben

¹⁾ Hodgson, Phil. Mag. **25**, 453, 1913.

Wattverbrauch mit der Zunahme der Brenndauer der Lampe dauernd eine geringere Erhöhung der Temperatur. Bei Neon ist dieser Einfluß geringer, bei Helium ist er nicht vorhanden. Infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Argons bildet die Bestimmung der Kathodentemperatur ein gutes Kriterium für die Reinheit dieses Gases.

Tabelle 2.

Watt	Kathodentemperatur		
	5 mm Hg	10 mm Hg	20 mm Hg
1	52	59	63
2	79	88	93
3	100	109	115
4	115	126	132
5	130	140	145

Die Messungen der Kathodentemperatur geben auch einen weiteren Einblick in die Entstehung der Charakteristikhysteresis von Glimmlichtrohren. Aus früher veröffentlichten Untersuchungen ¹⁾ ist bekannt, daß bei Vorhandensein von Verunreinigungen vorwiegend elektro-negativer Natur eine negative Charakteristikhysteresis auftritt. Nach weiteren Untersuchungen von R. Seeliger ist in diesem Falle die negative Hysteresis ein reiner Temperatureffekt. Es müßten sich also infolge der durch die Entladung bedingten Inkonzanz der Verunreinigungen bei zu- und abnehmendem Strom für dieselbe Belastung Temperaturunterschiede ergeben. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Eine Röhre mit negativer Charakteristikhysteresis besitzt auch eine negative Temperaturhysteresis.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. Skaupy bei der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung ausgeführt.

¹⁾ A. Rüttenauer, ZS. f. Phys **15**, 33, 1923.

Über die quantitative Beziehung zwischen der sprungweisen Änderung der Atome und den harmonischen Komponenten ihrer Massenänderung.

Von **Karl Fehrle** in Freiburg i. Br.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1923.)

Wie ich in meiner letzten Arbeit gezeigt habe ¹⁾, findet die sprungweise Änderung der Atome am Ende des periodischen Systems der chemischen Elemente ihre Erklärung in der zunehmenden, bis zum Ende des periodischen Systems auf zwei Plätze angewachsenen Verschiebung in der Spannungsreihe. Es fragt sich nun, warum diese Umwandlung gerade bei einer Verschiebung um zwei Plätze eintritt. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, stellte ich fest, welcher gesetzmäßige Zusammenhang zwischen den Änderungen der Masse besteht, welche eintreten, wenn jedes Element um zwei Plätze verschoben wird. Man braucht hierzu nur die die Massenänderungen angehenden Ordinaten ²⁾

$$y_t = \sum_{n=1}^{n=72} A_n \sin \left(\frac{2\pi n t}{72} + \vartheta_n \right)$$

um zwei Plätze in Richtung der abnehmenden Ordnungszahlen zu verschieben und die Differenz

$$m_t - m_{t+2} = y_t - y_{t+2} \quad (1)$$

zu bilden, wo t die der Ordnungszahl gleiche Zeit und m_t die Massenänderung des Atoms des Elementes von der Ordnungszahl t bedeutet. Diese aus den experimentellen Atomgewichten abgeleiteten Differenzen sind in Spalte 3 der Tabelle enthalten. In der Figur sind sie durch die ausgezogene Linie dargestellt. Und da zeigte sich nun, daß diese Differenzen bis auf einen Proportionalitätsfaktor gleich sind den ebenfalls aus den experimentellen Daten abgeleiteten Ausdrücken

$$-\frac{\partial y}{\partial t_{t=1,2,3\dots}} = -\frac{2\pi}{72} \sum_{n=1}^{n=72} n \cdot A_n \cos \left(\frac{2\pi n t}{72} + \vartheta_n \right). \quad (2)$$

Diese Ausdrücke finden sich bis auf einen Faktor bereits in meiner in Buchform erschienenen Arbeit ³⁾. Sie ergeben sich aus den Zahlen

¹⁾ ZS. f. Phys. **16**, 397, 1923.

²⁾ Phys. ZS. **21**, 162, 1920.

³⁾ Über die Darstellung des periodischen Systems der chemischen Elemente mittels harmonischer Schwingungen. Freiburger Druck- u. Verlagsgesellschaft 1922.

in Spalte IV der Tab. 4, S. 27 daselbst nach Division mit dem Trägheitsmoment. Es ändert an der aufgefundenen Gesetzmäßigkeit nichts, wenn wir beide Seiten von (1) noch mit der konstanten Differenz $t + 2 - t$ dividieren. Damit wird

$$\frac{y_t - y_{t+2}}{t + 2 - t} = - \frac{\partial y}{\partial t_{t+1}}. \quad (3)$$

Geometrisch besagt diese Gleichung: Die Tangente in dem zu $t + 1$ gehörenden Kurvenpunkt hat gleiche Richtung mit der Sekante, welche die zu t und $t + 2$ gehörenden Kurvenpunkte verbindet. Physikalisch besagt sie: Die sprungweise Umwandlung des $(t + 2)$ ten Elementes in das t te Element findet so statt, daß die in der Zeiteinheit aus-

Tabelle 1.

t	y_t exper.	$y_{t+1} - y_{t-1}$	$2,3 \frac{\partial y}{\partial t}$	t	y_t exper.	$y_{t+1} - y_{t-1}$	$2,3 \frac{\partial y}{\partial t}$
0	0,00	+ 0,06	— 1,17	37	+ 1,03	— 0,36	— 0,08
1	— 0,82	+ 0,28	+ 0,06	38	+ 0,67	— 1,54	— 1,48
2	+ 0,28	+ 2,12	+ 1,89	39	— 0,51	— 2,13	— 2,15
3	+ 1,30	+ 1,20	+ 1,02	40	— 1,46	— 0,62	— 0,70
4	+ 1,48	+ 0,07	— 0,03	41	— 1,13	+ 0,26	+ 0,16
5	+ 1,37	— 1,16	— 1,02	42	— 1,20	+ 0,08	+ 0,12
6	+ 0,32	— 1,12	— 1,01	43	— 1,05	+ 0,52	+ 0,31
7	+ 0,25	— 0,18	+ 0,07	44	— 0,68	— 1,02	— 1,28
8	+ 0,14	+ 0,75	+ 0,90	45	— 2,07	— 0,20	— 0,71
9	+ 1,00	— 0,09	+ 0,17	46	— 0,88	— 0,24	— 0,62
10	+ 0,05	— 0,33	— 0,09	47	— 2,31	+ 0,47	+ 0,29
11	+ 0,67	— 0,26	— 0,05	48	— 0,41	+ 1,67	+ 1,60
12	— 0,21	— 0,33	+ 0,07	49	— 0,64	+ 1,34	+ 1,20
13	+ 0,34	— 0,49	— 0,18	50	+ 0,93	+ 0,13	+ 0,06
14	— 0,70	— 0,56	— 0,44	51	— 0,51	+ 3,21	+ 2,98
15	— 0,22	— 0,76	— 0,71	52	+ 4,14	+ 1,41	+ 1,28
16	— 1,46	— 0,15	— 0,08	53	+ 0,90	— 2,62	— 2,36
17	— 0,37	+ 3,21	+ 3,07	54	+ 1,52	+ 0,56	+ 0,81
18	+ 1,75	— 0,99	— 1,09	55	+ 1,46	+ 1,88	+ 2,05
19	— 1,36	— 4,47	— 4,54	56	+ 3,35	+ 0,83	+ 0,10
20	— 2,72	+ 0,31	— 0,10	57	+ 2,29	— 2,49	— 2,31
21	— 1,05	+ 3,30	+ 2,83	58	+ 0,86	— 3,78	— 3,53
22	+ 0,58	+ 2,21	+ 1,75	59	— 1,49	— 1,35	— 1,03
23	+ 1,16	— 0,87	— 1,17	60	— 0,49	+ 0,28	+ 0,68
24	— 0,29	— 0,93	— 1,17	61	— 1,21	+ 0,69	+ 1,03
25	+ 0,23	— 0,99	— 1,31	62	+ 0,20	+ 0,28	+ 0,49
26	— 1,28	— 0,80	— 1,11	63	— 0,93	+ 1,45	+ 1,51
27	— 0,57	— 2,03	— 2,26	64	+ 1,65	+ 1,75	+ 1,77
28	— 3,31	— 0,30	— 0,36	65	+ 0,82	— 0,26	+ 0,26
29	— 0,87	+ 1,78	+ 1,43	66	+ 1,39	— 1,18	— 1,27
30	— 1,53	+ 1,40	+ 1,79	67	— 0,36	— 0,29	— 0,50
31	+ 0,53	+ 2,17	+ 2,52	68	+ 1,10	— 0,50	— 0,91
32	+ 0,64	+ 0,08	+ 0,49	69	— 0,86	— 1,21	— 1,70
33	+ 0,61	+ 1,71	+ 1,98	70	— 0,11	— 0,02	+ 0,51
34	+ 2,35	— 0,05	+ 0,33	71	— 0,88	+ 0,11	— 0,18
35	+ 0,56	— 1,32	— 0,88	72	0,00	+ 0,06	— 1,17
36	+ 1,03	+ 0,47	+ 0,87				

gestrahlte Energie gleich ist der vom $(t + 1)$ ten Element in der Zeiteinheit bei derselben Translationsbewegung ausgestrahlten, mit anderen Worten: so, daß die Bewegung mit der im System vorhandenen harmonischen Bewegung zusammenfällt, mithin, daß die umgesetzte Energie ein Maximum wird. Diese Aussage ist hier nichts anderes, als die Beschreibung der in der Tabelle und Figur enthaltenen durch Gleichung (3) zusammengefaßten experimentellen Tatsache. In der Bohrschen Theorie spielt sie bekanntlich die Rolle eines Postulates, denn ihre Ableitung erfolgt auf Grund einer physikalisch unerfüllbaren Voraussetzung. Wie die Tabelle zeigt, ist die Massenänderung bei einer kleinen Verschiebung für Wasserstoff nur gering. Dieses Element ist daher zur Feststellung des von mir in meiner früheren Arbeit ¹⁾ vorausgesagten Effektes nicht geeignet, obwohl dies seines geringen Atomgewichtes wegen, wie ich damals ausführte, an und für sich der Fall wäre. Dagegen wäre nach der Tabelle ein genügender Effekt zu erwarten, wenn Lithium gegen Bor oder Kohlenstoff auf die Wage gebracht würde. Dabei könnte Lithium sogar als Chlorid zur Verwendung kommen, wobei der Ausschlag allerdings etwas herabgedrückt würde, denn Chlor erleidet zwar nach der Tabelle die dreifache Massenänderung wie Lithium bei gleichem Vorzeichen, bei derselben Verschiebung und pro Atomgewicht, hat aber dafür das fünffache Atomgewicht. Daß die Ausdrücke (1) und (2) das entgegengesetzte Vorzeichen haben, rührt daher, daß der Differentialquotient wie üblich in Richtung der wachsenden Ordnungszahlen gebildet wurde, während die Differenz in der umgekehrten Richtung gebildet ist, denn es handelt sich nicht um die Massenänderung im Punkte t , sondern um die im Punkte $t + 2$ bei der Verschiebung nach t . Wird die Massenänderung in $t + 1$ in derselben Richtung gebildet, so stimmen die Vorzeichen überein.

Gleichung (3) ist nicht etwa der Ausdruck einer allgemein gültigen näherungsweise Eigenschaft der Sinusfunktion. Zwar ist die Tangente in einem Punkte einer Sinuslinie näherungsweise parallel der Sekante, welche zwei Kurvenpunkte verbindet, deren Ordinaten von derjenigen des Berührungspunktes gleichen Abstand haben, aber nur für den Fall, daß dieser Abstand ziemlich klein ist im Vergleich mit der Wellenlänge, etwa so, daß auf eine Wellenlänge z. B. 72 Ordinaten kommen, und diese Beziehung würde natürlich auch für die Resultierende aller Harmonischen gelten. Der genannte Fall kommt aber gerade hier nicht in Betracht. Denn die rasche Änderung der Kurvenrichtung von Element zu Element, welche ihren sägenförmigen Verlauf bedingt,

¹⁾ ZS. f. Phys. 15, 24, 1923.

kann nur durch die Harmonischen mit hoher Schwingungszahl hervor-
gebracht werden. Dann kommen aber mehr als zwei Einheiten auf
eine halbe Wellenlänge, so daß die Sekante über mehrfach gekrümmte
Teile einer Sinuslinie hinwegläuft. Und hier gilt die Beziehung auch
nicht annähernd. Die Ursache ist vielmehr eine andere: Manche Harmo-
nischen lassen sich ohne weiteres in eine Lage zu den Ordinaten bringen,
daß die Tangente im Punkte $t + 1$ parallel ist der Sekante durch die
zu t und $t + 2$ gehörenden Punkte. Verschieben wir z. B. die 36. Har-
monische so, daß die Maxima und Minima auf die zu ganzen Ein-
heiten der x -Achse gehörenden Ordinaten fallen, so ist die Bedingung
erreicht. Fallen insbesondere die Maxima auf die geraden Plätze, so
ist die Phase im Punkte 0, also die Phasenkonstante, dieselbe wie
die, welche die Fourieranalyse liefert. Bringen wir nun die 35. und
37. Harmonische in eine solche Lage, daß jede mit einem Minimum
auf Platz 18 fällt, so sind ihre Phasen im Platz 0 ebenfalls die von
der Fourieranalyse gelieferten Phasenkonstanten. Dann sind auch
alle Sekanten, die symmetrisch zu Platz 18 liegen, parallel den Tan-
genten in 18. Verbinden wir nun aber die zu $t = 16$, $t + 2 = 18$
gehörenden Kurvenpunkte der 35. Harmonischen miteinander, so ist
die Verbindungslinie nicht parallel der Tangente in dem zu $t + 1 = 17$
gehörenden Kurvenpunkte. So viel also die 35. Harmonische an Massen-
änderung zum 16. Element über den durch das Steigungsmaß der
Tangente im Punkte 17 bestimmten Wert beiträgt, so viel hält sie
die Masse in 18 unter diesem Betrage. Es kann daher die durch (3)
bestimmte Beziehung nicht zustande kommen, wenn nicht eine andere
Harmonische die entgegengesetzte Änderung hervorbringt. Dies bewirkt
die 37. Ihre Wellenlänge ist gerade so viel kürzer als die der 35.,
daß sie die Ordinate in 17 in derselben Weise absteigend schneidet,
als diese von der 35. aufsteigend geschnitten wird. Infolgedessen ist
jetzt der Winkel zwischen Sekante und Tangente nach der entgegen-
gesetzten Seite geöffnet. So viel also die Sekante gegenüber der
Tangente gedreht war, so viel wird sie jetzt rückwärts gedreht, und
übrig bleibt allein die gleichmäßige Änderung der Massen beider
Elemente um den durch die Steigung der Tangente gegebenen Betrag.
Entsprechendes gilt für alle Harmonischen mit einer zu 36 sym-
metrischen Teilbarkeit.

Wie ich früher ausgeführt habe ¹⁾, lassen sich die Phasenkonstanten
im Zustande der relativen Ruhe durch die um je 90° voneinander ab-
stehenden, aufeinander folgenden Zustände der Endpunkte tordierbarer

¹⁾ l. c. S. 266. Siehe auch: Über die Darstellung usw. S. 24 und 30.

Achsen, durch welche schwingende Körper gekoppelt sind, darstellen. Durch das Voranstehende wird nun klar, daß diese Zustände nicht Zustände der Schwingungen selbst, sondern die Phasenverschiebungen dieser Schwingungen sind. Die auf den ersten Blick widerspruchsvolle Erscheinung, daß eine periodische Änderung der Masse eine dauernde Änderung derselben zur Folge hat, gerade als ob die Schwingungsbewegung zur Zeit t erstarrt wäre, löst sich also dahin auf, daß diese dauernden Änderungen die gegenseitigen Verschiebungen sind, welche die Massen infolge der Wechselwirkung zwischen den Atomen der gesamten Materie einander erteilen. Das Prinzip, nach dem diese Ver-

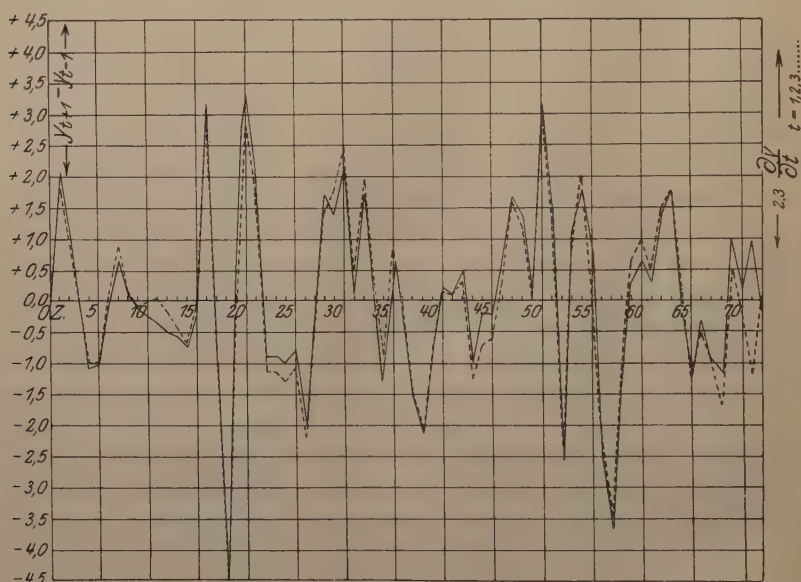


Fig. 1.

schiebungen erfolgen, ist in (3) enthalten. Immerhin bleibt es schwierig, sich vorzustellen, wie diese Verschiebungen als Massenzuwachs oder -abnahme sichtbar werden können, da das Atom seine pendelnde Bewegung ja nach wie vor ausführt, nur mit anderer Phase. Wie dies trotzdem möglich ist, soll das folgende Modell zeigen: Wir denken uns die schwingenden Atome durch Zylinder dargestellt, die an tordierbaren Achsen befestigt und mittels Kegelrädern, die sich am anderen Ende jeder Achse befinden, und alle auf ein gemeinsames Kegelrad einspielen, sämtlich miteinander gekoppelt sind. Der Anteil eines einzigen kleinsten Teilchens der Materie an der Masse der Atome soll meinem Ansatz entsprechend, durch die Rotationsgeschwindigkeit der Zylinder

dargestellt werden, die wir ihren Schwingungen überlagern. Diese für jeden Zylinder verschiedene Rotationsgeschwindigkeit soll gleichsinnig auf das Kegelrad in der Mitte einwirken, und es soll durch den Durchmesser der einzelnen Kegelräder dafür gesorgt werden, daß die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten mit der gemeinsamen Bewegung verträglich sind. Dann zeigt das Kegelrad in der Mitte durch seine konstante Rotationsgeschwindigkeit an, daß die Drehungsmomente einander gegenseitig aufheben. Nehmen wir nun einen der Zylinder heraus, so fällt dessen Gegenwirkung aus, und das gemeinsame Kegelrad zeigt durch die Änderung seiner Rotationsgeschwindigkeit an, um wieviel die Masse des herausgenommenen Elementes infolge der Wechselwirkung mit den übrigen Elementen geändert war. Wir können diese Änderung der Rotationsenergie des gemeinsamen Kegelrades zugleich als die Frequenz der bei der Loslösung des betreffenden Elementes aus dem Verbande mit der übrigen Materie ausgesandten Strahlung betrachten und sind damit an dem Kernpunkte meiner Darlegungen angelangt. Mein Ansatz nämlich für die Masse, auf Grund dessen ich die Massen der Atome, welche diese, losgelöst aus dem Verbande mit der übrigen Materie besäßen, berechnet habe¹⁾, lautet

$$m_i = K \sqrt{N_i} \cdot \omega_i \quad [m], \quad (4)$$

wo N_i eine reine Zahl, nämlich die Anzahl der kleinsten Teilchen der Materie auf der betreffenden Kugelschale, ω_i ihre gemeinsame Winkelgeschwindigkeit und K eine Konstante bedeutet, nämlich die Masse des mit der Winkelgeschwindigkeit 1 rotierenden kleinsten Teilchens der Materie, mithin die Dimension $[mt]$ besitzt. Die Masse eines einzigen kleinsten Teilchens ist daher allgemein

$$m = K \cdot \omega. \quad (5)$$

Diese Masse ist das genaue Gegenstück zu dem Planckschen Energieelement

$$U = h \nu, \quad (6)$$

wenn wir von dem Faktor $1/2\pi$ absehen, und spielt hier dieselbe Rolle, wie jenes im Einsteinschen Lichtquantenprinzip. So wie h der Proportionalitätsfaktor zwischen der Energieänderung und der Änderung der Schwingungszahl und von der Dimension einer Energie mal einer Zeit ist, so ist K der Proportionalitätsfaktor zwischen der Massenänderung und der Änderung der Schwingungszahl und von der Dimension einer Masse mal einer Zeit. Es kommt darin also die Äquivalenz von Energie und Masse zum Ausdruck. K stellt gewissermaßen die Maßeinheit für den Widerstand des Äthers gegen die Änderung

¹⁾ Phys. ZS. 21, 162, 1920.

der Schwingungszahl dar, so daß in diesem Sinne (4) die „Entstehung“ der trägen Masse aus dem Äther lediglich durch Änderung der Rotation, mithin ihre wahre Bedeutung als die eines Gradmessers für den Widerstand, den der Äther einer Änderung der Schwingungszahl entgegensetzt, liefert. Umgekehrt ist die schwere Masse der Gradmesser für die Kraft, mit welcher der Äther eine bereits vorhandene Änderung der Schwingungszahl durch Erteilung einer Translationsbewegung rückgängig zu machen sucht. Es ist ja nach meiner Vorstellungsweise die Phasenverschiebung proportional der Änderung der Translationsgeschwindigkeit. Die Erfahrungstatsache, daß die träge Masse gleich der schweren Masse ist, lautet in dieser Vorstellungsweise: Der Gradmesser für die Kraft, mit welcher der Äther die Änderung der Schwingungszahl zu verhindern sucht, ist derselbe wie derjenige für die Kraft, mit welcher er eine gleich große bereits vorhandene Änderung zu vernichten sucht, wie ja schon nach der gebräuchlichen Definition die Masse gleich ist der Kraft, welche die Geschwindigkeit um die Einheit ändert. Es liegt nun nahe, nach der entsprechenden Bedeutung für h zu suchen. Wenn wir die Tatsachen gegeneinander halten, daß K die Maßeinheit für den Widerstand gegen die Änderung der Schwingungszahl in einem bestimmten Punkte des Raumes bedeutet, nämlich da, wo das Atom sich befindet, h dagegen dasselbe für die Änderung der Schwingungszahl bei der Ausbreitung der Schwingung durch den Weltraum, so gelangen wir zu folgendem Analogieschluß: Der Widerstand, den der Energiestrom findet, ist der Größe der im Weltraum vorhandenen Masse umgekehrt proportional. Während also K der Größe der vorhandenen Massen direkt proportional ist, ist h derselben umgekehrt proportional. Die beiden verhalten sich daher wie Trägheitswiderstand und Kapazitätswiderstand bei den elektromagnetischen Erscheinungen, und damit mag es wohl begründet sein, daß die Dimension ihres Verhältnisses die eines Geschwindigkeitsquadrates ist. Nach vorstehendem ist es logisch nicht einwandfrei zu sagen: Masse habe sich in Energie verwandelt und umgekehrt. Genauer wäre es zu sagen: Man habe ein und dieselbe Größe (welche man vorzieht, die Energie oder die Masse) in zwei verschiedenen Maßsystemen gemessen, nämlich: Unter Zugrundelegung der Maßeinheit des Ätherwiderstandes gegen die Änderung der Schwingungszahl, einmal: in einem festen Raumpunkte zu aufeinander folgenden Zeitpunkten (Gleichung 5); das andere Mal: zu einem festen Zeitpunkte in aufeinander folgenden Raumpunkten (Torsion der Ätherachsen) (Gleichung 6). Wir messen also beide Male dieselbe Winkeländerung. Nur zählen wir sie das eine Mal durch die Änderung der Zahl der

Umgänge einer Rotationsbewegung in der Sekunde in Teilen von der Größe K , das andere Mal durch die Änderung der Zahl der Umgänge einer Torsion längs einer Achse von $3 \cdot 10^{10}$ cm Länge in der Sekunde in Quanten von der Größe h . Die Gleichung (3) stellt daher auf dem Gebiete der Rotationsänderung dieselbe Beziehung dar, welche auf dem Gebiete der Spannungsänderung durch den spektroskopischen Verschiebungssatz gegeben ist. Aber die Erklärung ist eine andere: Es ist die Translationsbewegung, welche die Verschiebung der Phase (Änderung der Zahl der Umgänge) hervorbringt.

Freiburg i. B., August 1923.

Über eine Methode der Erforschung von elektrischen Wechselfeldern.

Von N. Semenoff und Anton Walther in Petrograd.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1923.)

Beim Projektieren von Transformatoren und Hochspannungsleitungen ist es von großer Wichtigkeit, das elektrische Feld, das von den Metallteilen der Leitungen in den Isolierstoffen und in der Luft gebildet wird, zu kennen. Soviel uns bekannt ist, existierte bis jetzt keine Methode, die Potentialmessungen in elektrischen Wechselfeldern ermöglichte. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, eine solche zu schaffen. Diese Methode wird in der Zukunft hauptsächlich in der Technik Anwendung finden können. Da sie aber auch bei der Lösung einiger Probleme der Physik benutzt werden kann, dürfte sie auch dem Physiker einiges Interesse bieten.

Bis jetzt haben wir uns bei Anwendung der Methode auf zweidimensionale (ebene) und axialsymmetrische Felder beschränkt. Die Idee unserer Anordnung ist folgende (Fig. 1): Es seien A und B Elektroden, an denen eine Wechselspannung $V_0 f(t)$ liegt. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Elektrode A geerdet ist, so daß ihr Potential konstant Null ist. (Diese Annahme machen wir, um den Gedankengang zu vereinfachen, prinzipiell ist sie gar nicht notwendig.) Dann wird das Potential von B gleich $V_0 f(t)$ sein. Es sei a ein Drahtstück, so geformt, daß es mit allen Punkten in einer einzigen Niveaufläche zu liegen kommt. Im ebenen Kondensator kann es also geradlinig und parallel den Elektroden eingestellt sein, in axialsymmetrischen Feldern ringförmig, koaxial der Symmetrieachse. Dieses Drahtstück kann nun als eine Sonde zur Bestimmung der Niveaufläche $V f(t)$ dienen, in der es sich befindet. Wenn wir diese Sonde allmählich im Felde von A nach B verschieben, wird das Potential $V f(t)$ von 0 bis $V_0 f(t)$ wachsen. Es möge der Leiter b die Sonde mit dem Schieber Z des parallel zum Kondensator AB ge-

geschalteten Potentiometers R verbinden. Wenn wir den Schieber von „ f “ nach „ g “ bewegen, wird sich sein Potential $V_e f(t)$, je nach seiner Lage auf dem Potentiometer, ebenfalls von 0 bis $V f(t)$ verändern. Um das Potential $V_e f(t)$ bequem bestimmen zu können, haben wir auf das Potentiometer R eine hundertteilige Skale aufgetragen, derart, daß die Verschiebung des Kontaktes „ Z “ um einen Skalenteil einer Widerstandsänderung von 1/100 des Gesamtwertes entspricht. Da es uns nur auf die relativen Werte der Potentiale $V f(t)$ und $V_e f(t)$ ankommt, werden wir weiterhin $V_e f(t)$ und $V f(t)$ in Skalenteilen angeben.

Wenn das Potential des Schiebers und der mit ihm verbundenen Sonde — $V_e f(t)$ mit derjenigen der Niveaufläche, in der sich die Sonde

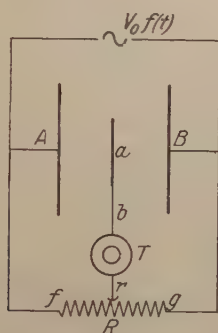


Fig. 1.

befindet — $V f(t)$ nicht fortwährend übereinstimmt, wird zwischen „ a “ und „ Z “ ein durch die Kapazität der Leiter verursachter Wechselstrom zirkulieren, von derselben Frequenz, wie die Funktion $f(t)$. Die Stromstärke wird annähernd der Potentialdifferenz $V - V_e$ proportional sein. Dieser Kapazitätsstrom wird verschwinden, falls das Potential des Feldes zu „ a “ — $V f(t)$ mit derjenigen des Schiebers $V_e f(t)$ fortwährend in Übereinstimmung sein wird. Wenn wir also eine solche Lage des Schiebers finden, wo der Kapazitätsstrom verschwindet, können wir wegen der Gleichung $V_e f(t) = V f(t)$, oder $V_e = V$, die relativen Werte der Potentiale für beliebige Stellung der Sonde zwischen A und B finden. Um den sehr schwachen Kapazitätsstrom meßbar zu machen, schalten wir zwischen der Sonde und dem Schieber einen Röhrenverstärker mit Kaskadenschaltung ein. In den Anodenkreis der letzten Glühkathodenröhren wurde ein Telephon eingeschaltet. Das Verstärken des Telephons entspricht der nötigen Stellung des Schiebers. Diese Stellung kann leicht mit einer Genauigkeit fixiert werden, die

das Potential bis auf 1 Proz. genau abzulesen ermöglicht. Öfters ist es bequemer, statt den Schieber zu bewegen, ihn auf einen bestimmten Potentialwert einzustellen und die Sonde selbst zu verschieben. Bei 150 Volt Wechselfeldspannung an den Elektroden und 4 cm Abstand zwischen ihnen kann die Stellung der Sonde, bei welcher das Telephon verstummt, bis auf 82 mm genau aufgefunden werden.

Es ist von großer Bedeutung, den schädlichen Einfluß desjenigen Teiles des Kapazitätsstromes auszuschließen, der durch den Leiter „b“ und den außerhalb des zu messenden Feldes befindlichen Teil der Sonde verursacht wird. Wir erreichten dies dadurch, daß wir den Leiter „b“ isoliert in eine Metallröhre steckten und die letztere mit dem Schieber „Z“ verbanden, während der Leiter „b“ selbst mit „Z“ durch den Röhrenverstärker *T* verbunden war. Bei einer solchen Schaltung verschwand der Teil des Kapazitätsstroms, der durch „b“ verursacht wurde.

In Fällen von Axialsymmetrie maßen wir mit Sonden, die die Form von Ringen hatten und coaxial zur Symmetrieachse des Feldes eingestellt wurden. Die Ringe wurden auf dünnen Glasröhren montiert, die von außen mit Stanniol beklebt waren, um den innerhalb der Glasröhre geführten Leiter „b“ zu schützen. Als Nachteil solcher Sonden muß erwähnt werden, daß es recht schwierig ist, sie genau kreisförmig und eben zu gestalten, so daß Messungen mit ihnen weniger genau ausfallen als mit geradlinigen Sonden. Vorläufige Messungen in ebenen und zylindrischen Kondensatoren haben gezeigt, daß die beobachteten und die theoretischen Werte bis auf 1 Proz. übereinstimmen. Ebenso befriedigend waren die Resultate in ebenen Kondensatoren, wo zwischen den Elektroden eine Schicht eines Dielektrikums eingefügt war (es wurde Glas $\epsilon = 6,8$ und Paraffin $\epsilon = 2,1$ erprobt). Um die Methode an einem schwierigeren Falle zu prüfen, nahmen wir das Feld der einen Glockenisolator umgebenden Metallteile, das schon früher von einem von uns in Gemeinschaft mit Alexander Walther mittels der glühenden Sonde ausgemessen worden war ¹⁾. Die Übereinstimmung war innerhalb der Beobachtungsfehler vollständig.

Nachdem wir diese Resultate erhalten hatten, beauftragte uns das Hauptelektrizitätsamt, das elektrische Feld in einem von Herrn Professor Goreff projektierten Glockenisolator auszumessen. Die Resultate sind in der Fig. 2 wiedergegeben, wo ein Axialschnitt des

¹⁾ N. Semenoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **17**, 67—72, 1923 (Fig. 6).

Feldes innerhalb und außerhalb des Isolators abgebildet ist. Vom Isolator selbst sind nur die Umriss gegeben. *A* ist eine Kugel (Leitungsdraht), *B* ein Ringkörper (der Bindedraht), *C* der Träger. Um das Feld axialsymmetrisch zu machen, ist statt des Leitungsdrahtes (eines Zylinders) eine Kugel genommen. Das Feld um den Isolator und an dessen Oberfläche wurde unmittelbar gemessen. Das-

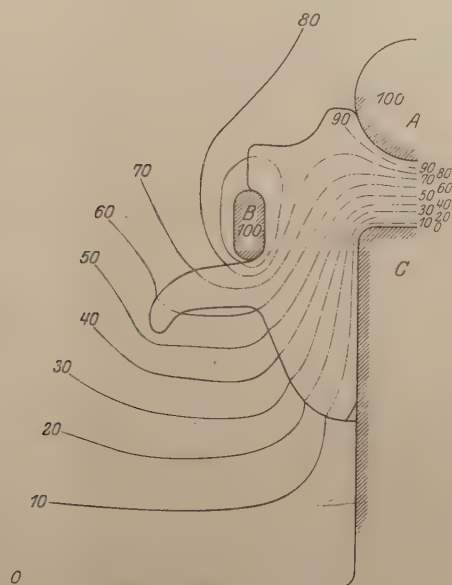


Fig. 2.

jenige innerhalb des Isolators wurde folgendermaßen bestimmt: Der Isolator selbst wurde entfernt, die ihn umgebenden Metallteile aber in derselben gegenseitigen Lage gelassen wie bei dessen Anwesenheit; sodann wurde das von ihnen in der Luft gebildete Feld ausgemessen. Im Innern des vom Isolator eingenommenen Raumes mußte das wahre Feld von dem bei seiner Abwesenheit gefundenen ein wenig abweichen. In der Nähe der Oberfläche muß aber die Abweichung bedeutend werden. Es wurden deshalb die für Luft in diesen Teilen des Feldes gefundenen Niveaulinien derart deformiert, daß sie an der Oberfläche des Isolators in Punkten mündeten, die vorher gemessen worden waren. Bei dieser Bearbeitung der Resultate konnte die Regel über die Brechung der Niveaulinien an der Oberfläche Luft-Porzellan benutzt werden.

Diese Methode scheint für Messungen im stationären Glimmlicht bei Wechselfeldern von hoher Spannung anwendbar zu sein. Wir beabsichtigen zu derartigen Untersuchungen überzugehen.

Wir sprechen dem Chef der technischen Abteilung des Hauptelektrizitätsamtes, Herrn Ingenieur Kritschefsky, für die Verschaffung von nötigen Mitteln und Herrn Akademiker A. Joffe für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aus.

Petrograd, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, Juli 1923.

Die chemische Valenz der Metalle als Energiefrage.

Von H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, München.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1923.)

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Die Bildungswärme fester Salze als Maß der „chemischen Kräfte“. 3. Die Grundlagen der Berechnung von Bildungswärmen hypothetischer fester Salze. a) Der Bornsche Kreisprozeß. b) Schätzung von Gitterenergien. c) Die Ionisierungsarbeiten der Elemente. 4. Die Rechnungsergebnisse. a) Valenz und Bildungswärmen einiger Metallfluoride der dritten Periode als Beispiel. b) Diskussion der übrigen Ergebnisse. α) Verbindungen einwertiger Kationen. β) Verbindungen zweiwertiger Kationen. γ) Verbindungen drei- und vierwertiger Kationen. c) Schätzung unbekannter Ionisationsarbeiten von Elementen aus thermochemischen Daten. 5. Die Wertigkeit gelöster Ionen. 6. Schlußfolgerungen für das periodische System der Elemente. — Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Schon bald nach der allgemeinen Anerkennung der Elektronentheorie wurde die chemische Valenzbetätigung der Elemente bestimmten, besonders locker gebundenen Elektronen, den Valenzelektronen, zugeschrieben. Diese Auffassung vertraten besonders Drude¹⁾, der durch seine Dispersionsmessungen hierzu geführt wurde, J. J. Thomson²⁾ auf Grund seines Atommodells und J. Stark³⁾, der bis ins einzelne gehende Bilder aufstellte. Die ersten Bohrschen Arbeiten⁴⁾ legten dann den Grund zu der jetzt allgemein angenommenen Theorie über den Bau der Atome. Einen weiteren wichtigen Schritt tat Kossel⁵⁾, indem er aus der Valenzbetätigung der um die Edelgase gruppierten Elemente auf eine besonders stabile Elektronenanordnung in den Edelgasatomen schloß, die von den Nachbarelementen durch Abgabe (Metalle) oder Aufnahme (Metalloide) von Elektronen unter Ionenbildung leicht angenommen werde. Aus dieser Auffassung heraus konnten dann die Valenzelektronen der Metalle als solche definiert werden, die sich außerhalb der „Edelgasschale“ befinden. Hiernach hat z. B. Ca zwei locker gebundene Elektronen außerhalb der geschlossenen Argonschale (*M-Niveau*). Ähnliche Vorstellungen haben

¹⁾ P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, 720, 1904.

²⁾ J. J. Thomson, Elektrizität und Materie; Übersetzung; Braunschweig 1909; Phil. Mag. **7**, 237, 1904; **27**, 780, 1914.

³⁾ J. Stark, siehe z. B. Prinzipien der Atomdynamik, Bd. III, Leipzig 1915; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **5**, 124, 1908.

⁴⁾ N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 476, 857, 1913; s. auch Thomson, l. c.

⁵⁾ W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229—362, 1916.

unabhängig von Kossel auch Lewis¹⁾ und Langmuir²⁾ entwickelt. Bei Elementen, die von den Edelgasen weiter entfernt stehen, hat der eine von uns aus den chemischen Tatsachen auf weitere stabile Elektronenanordnungen in den Ionen der Metalle zu schließen versucht³⁾. Die neueren Arbeiten von Bohr geben für den größeren Teil der Elemente die Elektronenverteilungszahlen unter Zuordnung der die Elektronenbahnen charakterisierenden Quantenzahlen n_k an und lassen erkennen, daß die Frage, welche Elektronen als Valenzelektronen in Tätigkeit treten, noch genauer als bisher beantwortet werden muß. Man darf nämlich z. B. in der ersten großen Periode, der das Argon vorhergeht, nicht den Schluß ziehen, daß alle Valenzelektronen außerhalb der *M*-Schale liegen. So befinden sich bei Se (21) nur zwei 4_1 -Elektronen in der *N*-Schale, während das dritte „Valenzelektron“ in einer 3_3 -Bahn in die *M*-Schale aufgenommen wird. Es funktioniert trotzdem als Valenzelektron, weil es in der *M*-Schale nicht wesentlich stärker gebunden ist als in der *N*-Schale, so daß die Kosselsche Auffassung vom „Abbau“ zur nächst niederen Edelgasschale beim Se^{3+} und weiterhin bis zum Mn^{7+} gewahrt bleibt. — Ein anderer noch aufzuklärender Fall liegt z. B. beim Cu^{++} vor, wo ein Elektron aus der sonst so stabilen 18-Schale entnommen wird, die beim nächsten Element, dem Zn, chemisch schon unangreifbar geworden ist.

Wir entnehmen aus dem bisher Gesagten, daß bei elektropositiven Elementen die Frage nach ihrer Wertigkeit nicht von vornherein durch die Angabe der Elektronenverteilung an der Atomoberfläche beantwortet werden kann, sondern daß diese Frage dahin geht, wieviel Elektronen so locker gebunden sind, daß sie durch die „treibenden chemischen Kräfte“ (siehe 2.) noch abgelöst werden können. Die Beantwortung dieser Frage zerfällt in die Beantwortung von zwei Teilfragen:

a) Wie stark darf ein Elektron gebunden sein, um durch „treibende chemische Kräfte“ noch abgelöst werden zu können?

b) Liegt diese Grenze der Bindungsfestigkeit tatsächlich gerade bei den abgeschlossenen Edelgasschalen⁴⁾, so daß alle und nur die

¹⁾ G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 762, 1916.

²⁾ J. Langmuir, ebenda **33**, 2221, 1916 und **41**, 868, 1919.

³⁾ H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 361, 1921; **101**, 403, 410, 1922. Ionen der Elemente der Nebenreihen mit 18 und 20 Außenelektronen, Ionen der seltenen Erden mit 8 Außenelektronen und „ÜbergangSIONen“ Ti^{++} bis Cu^{++} mit 10 bis 17 Außenelektronen.

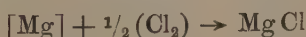
⁴⁾ Die übrigen besonders stabilen Elektronenanordnungen können nur bei Cu^+ und Hg^+ in die Rechnungen einbezogen werden, weil sonst die nötigen experimentellen Daten fehlen.

Elektronen abgegeben werden können, die über die Edelgasschale hinaus vorhanden sind?

Wir wollen also zahlenmäßig prüfen, ob z. B. Verbindungen wie NeCl , NaCl_2 , MgCl , MgCl_3 , AlCl , AlCl_2 , AlCl_4 unter normalen Bedingungen entstehen können. Dabei wird sich u. a. ein Einblick in die Ursachen der Periodizität der chemischen Eigenschaften der Elemente ergeben. (Siehe Abschnitt 5.)

2. Die Bildungswärmen fester Salze als Maß der „chemischen Kräfte“.

Um zu beurteilen, ob ein gedachter chemischer Vorgang imstande ist, einem Metallatom Elektronen zu entreißen, müssen wir ein quantitatives Maß für die „chemischen Kräfte“ haben. Die in Wirklichkeit bestimmende Größe ist die Änderung der freien Energie; nimmt die freie Energie ab, so verläuft der Vorgang freiwillig. Da es sich im folgenden nur um Näherungsrechnungen handeln kann, so genügt es aber, wenn wir zur Vereinfachung der Überlegungen die Änderung der Gesamtenergie, also die Bildungswärme, betrachten. Denn nach dem Nernstschen Theorem nimmt bei der Bildung eines festen Körpers (z. B. MgCl_2) aus einem anderen (z. B. $[\text{Mg}]$) und einem Mol Gas (Cl_2) von Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur die freie Energie nur um etwa 10 kcal pro Mol Gas weniger ab als die Gesamtenergie. Wenn wir also bei den folgenden Rechnungen finden, daß bei der Bildung eines Halogenids, Oxyds, Sulfids eine positive Wärmetönung von mehr als rund 15 kcal¹⁾, bezogen auf 1 g Atom des Anions, auftritt, dann können wir sicher sein, daß bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen unter normalen Umständen die freie Energie abnimmt, die Bildung also freiwillig erfolgt. Daraus dürfen wir aber nur schließen, daß die Entstehung der Verbindung aus den Elementen an sich möglich wäre; es könnte nämlich vorkommen, daß sich statt dieser Verbindung eine andere bildet, und daß ein Teil des einen Elements unverbunden bleibt, wenn bei diesem Vorgange eine größere Wärmemenge frei wird. So ergibt z. B. die Berechnung für den Vorgang



¹⁾ Innerhalb dieser Fehlergrenze ist es auch gleichgültig, wenn wir statt der Bildungswärmen und Sublimationswärmen beim absoluten Nullpunkt die auf Zimmertemperatur bezogenen einsetzen.

eine positive Bildungswärme von ~ 18 kcal. Trotzdem ist MgCl nicht stabil, weil der Vorgang $[\text{Mg}] + (\text{Cl}_2) \rightarrow \text{MgCl}_2$ 151 kcal liefert, also bei der Reaktion

$$[\text{Mg}] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2}[\text{Mg}] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) + \frac{1}{2}[\text{Mg}] \rightarrow \frac{1}{2}[\text{MgCl}_2] + \frac{1}{2}[\text{Mg}]$$

$\frac{151}{2} = 75$ kcal frei werden, also wesentlich mehr als bei der Bildung von MgCl ; d. h. diese letztere Verbindung würde in MgCl_2 und Mg zerfallen. Hiernach darf allgemein die Bildungswärme von MCl ($\text{M} = \text{Metall}$) nicht wesentlich kleiner sein als die Hälfte von der Bildungswärme des MCl_2 bzw. als ein Drittel von der Bildungswärme des MCl_3 , damit MCl existenzfähig sein soll, und Q_{MCl_2} darf nicht wesentlich kleiner als $\frac{2}{3} Q_{\text{MCl}_3}$ sein, damit MCl_2 nicht in MCl_3 und Metall zerfällt. Sind die Abweichungen der Bildungswärmen von den angegebenen Grenzen nur klein, so reicht das von uns benutzte Berthelotsche Prinzip nicht aus; man muß dann statt der Gesamtenergie die freie Energie betrachten, und es hängt dann von der Temperatur und vom Chlordruck ab, welche Verbindung stabil ist.

Negative Bildungswärmen. Finden wir hingegen bei unseren Rechnungen eine negative Bildungswärme von mehr als rund 15 kcal, bezogen auf 1 g Atom Anion, so müssen wir auf eine Zunahme der freien Energie unter normalen Umständen, also auf die Nichtexistenz der Verbindung schließen. Bei Bildungswärmen zwischen + 15 und - 15 kcal erlauben die Unsicherheiten der Rechnung keine Aussage.

Komplizierter als bei festen Körpern, die entweder existieren oder nicht existieren, liegt die Sache bei Lösungen, bei denen es nur eine Verminderung der Konzentration, nicht aber ein prinzipielles Nichtbilden bestimmter Ionen gibt. Da jedoch eine Herabsetzung der Konzentration um 10 kcal bei Zimmertemperatur eine Herabsetzung der Konzentration um das 10^{-7} fache bedeutet, kann man auch hier von der praktischen Nichtexistenz einer Ionenart und einer bestimmten Wertigkeitsstufe sprechen. Bei höherwertigen Ionen können allerdings die Differenzen zwischen freier und Gesamtenergie beträchtlich werden.

3. Die Grundlagen der Berechnung von Bildungswärmen hypothetischer fester Salze.

a) Der Bornsche Kreisprozeß¹⁾. Zur Berechnung der Bildungswärme Q einer festen Verbindung benutzen wir den in Fig. 1 dar-

¹⁾ Auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft in Leipzig (September 1922) hat Herr Geh. Rat Haber in der Diskussion nach einem Vortrag des einen

gestellten Bornschen¹⁾ Kreisprozeß in der Schreibweise von Haber²⁾, in welchem die Bildung der Verbindung auf einem Umwege vorgenommen wird. So können wir uns die Herstellung von festem

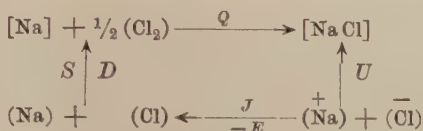


Fig. 1.

Kochsalz $[\text{NaCl}]$ aus metallischem Natrium $[\text{Na}]$ und gasförmigem Chlor (Cl_2) in folgenden Stufen geleitet denken³⁾:

1. Das $[\text{Na}]$ wird sublimiert, wobei ihm die Sublimationswärme S zugeführt wird $(-S)$.

2. Den gasförmigen (Na) -Atomen wird unter Zufuhr der Ionisationsarbeit J je ein Valenzelektron entrissen $(-J)$.

3. Die Chlormolekeln werden durch Zufuhr der Dissoziationsarbeit D pro Gramm Atom in Atome zerlegt und durch je ein Elektron in Cl^- -Ionen verwandelt, wobei die Elektronenaffinität E frei wird $(E - D)$.

4. Schließlich läßt man die voneinander getrennten gasförmigen Na^+ - und Cl^- -Ionen zum festen NaCl -Gitter zusammentreten, wobei die Gitterenergie U abgegeben wird $(+U)$.

Die Schlußgleichung für die Bildungswärme von $[\text{NaCl}]$ lautet also:

$$Q_{\text{NaCl}} = -S_{\text{Na}} - J_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}} + U_{\text{NaCl}}. \quad (1)$$

Wenn wir nun in entsprechender Weise die Bildungswärme einer hypothetischen Verbindung, z. B. von NeCl berechnen wollen, so gilt die Gleichung:

$$Q_{\text{NeCl}} = -S_{\text{Ne}} - J_{\text{Ne}} \pm E_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}} + U_{\text{NeCl}}. \quad (2)$$

Hierin sind $S(S_{\text{Ne}} = 0)$ und J bekannt, E und D haben den gleichen Wert wie in (1), und wir haben nur noch U_{NeCl} zu berechnen. Wir werden im folgenden Abschnitt begründen, daß

$$U_{\text{NeCl}} \sim U_{\text{NaCl}} \quad \text{allgemein} \quad U' \sim U'',$$

wenn die Verbindungen beide von der gleichen Form $M'_m X_n$ und $M''_m X_n$ sind und die beiden Metalle der gleichen Periode angehören (X -Anion).

von uns auf die Wichtigkeit der Berücksichtigung des Kreisprozesses für das Verständnis der Periodizität der chemischen Eigenschaften der Elemente hingewiesen.

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 679, 1919.

²⁾ F. Haber, ebenda S. 750, 1919.

³⁾ Alle Größen beziehen sich auf ein g-Atom Element bzw. ein g-Molekül Salz.

Hiermit folgt dann aus (1) und (2) durch Subtraktion

$$Q_{\text{NeCl}} - Q_{\text{NaCl}} = S_{\text{Na}} - S_{\text{Ne}} + J_{\text{Na}} - J_{\text{Ne}} \quad (3)$$

bzw. allgemein:

$$Q' - Q'' = S'' - S' + \Sigma J'' - \Sigma J'. \quad (3a)$$

Für solche „entsprechende Verbindungen“ (hier NeCl und NaCl) ist also die Differenz der Bildungswärmen allein durch die Differenz der Ionisierungsspannungen ΣJ und der Sublimationswärmen S bestimmt. Das ist für die Betrachtung der Fluoride, Oxyde und Sulfide wichtig, da die Größen $E-D$ für Fluor, für Sauerstoff und für Schwefel nur sehr unsicher bekannt sind. Diese Größen treten aber in „entsprechenden Verbindungen“, z. B. in MgO (bekannt) und AlO (unbekannt) in gleicher Weise auf und heben sich daher heraus.

b) Schätzung von Gitterenergien hypothetischer Verbindungen. Zur Schätzung der Gitterenergie U_{NeCl} von NeCl setzen wir vorderhand voraus, daß wir die Ionen Ne^+ und Cl^- ebenso als starre Gebilde behandeln können wie das Born für Na^+ und Cl^- beim Zusammentritt zum NaCl-Kristall angenommen hat. Die Gitterenergie berechnet sich dann zu

$$U = \frac{N e_1 e_2 \alpha}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (4)$$

Hierin bedeuten e_1 und e_2 die Ionenladungen, r den Abstand entgegengesetzt geladener Ionen, α hängt vom Gittertypus ab (Madelung'sches Potential), n wird vom Ionentypus bestimmt und ist für Alkalihalogenide ohne Li-Salze ~ 9 . Wir machen nun die Annahme, daß Ne^+ und Cl^- zum selben Gitter zusammentreten wie Na^+ und Cl^- und daß allgemein ein hypothetisches Kation denselben Kristallgittertypus liefert wie das gleichgeladene wirklich vorkommende Ion der gleichen Periode, daß also z. B. NaCl_2 und AlCl_2 das gleiche Gitter wie MgCl_2 haben. Selbst wenn dieses Gitter nicht das stabilste wäre, so spielt das keine Rolle, da die Umwandlungswärmen polymorpher Formen nur von der Größenordnung weniger Kilogrammkalorien sind. Für die Gitterenergie ist nach (4) fernerhin der Ionenabstand maßgebend; dieser wächst mit steigender Ionengröße und soviel wir wissen mit abnehmender Symmetrie des Ions, wodurch gleichzeitig n herabgesetzt wird. Es sind also das Ne^+ und das Na^+ in bezug auf Größe und Symmetrie zu vergleichen. Nach der Bohrschen Theorie unterscheiden sie sich dadurch, daß im Ne^+ nur drei, im Na^+ dagegen vier Elektronen in 2_2 -Bahnen umlaufen, während die vier 2_1 -Bahnen

¹⁾ ΣJ bedeutet die Summe der Ionisierungsarbeiten der abzulösenden Elektronen.

in beiden vorhanden sind. Da die 2_2 -Bahnen sich näher am Kern befinden als der äußere Teil der vier 2_1 -Bahnen, so ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß Ne^+ und Na^+ sich wesentlich nur dadurch unterscheiden, daß Ne^+ , der kleineren Kernladung entsprechend, etwas größer als Na^+ ist. Wir haben daher anzunehmen, daß U_{NeCl} nun sicher nicht größer als U_{NaCl} ist.

Die gleiche Überlegung gilt für den Vergleich von NaCl_2 und MgCl_2 , MgCl_3 und AlCl_3 und allgemein beim Vergleich eines Elementes, dem ein Elektron der obersten stabilen Schale entrissen ist, mit dem im System folgenden Element.

Die Gitterenergie von Verbindungen hingegen, deren Kation noch nicht alle Valenzelektronen verloren hat — z. B. MgCl oder AlCl_2 — ist ebenfalls mit Sicherheit kleiner als die der entsprechenden Verbindung, hier NaCl oder MgCl_2 , deren Kation die gleiche Ladung trägt und alle Valenzelektronen verloren hat, denn das Mg^+ mit einem noch vorhandenen Valenzelektron ist zweifellos wesentlich größer und unsymmetrischer als das Na^+ -Ion, obschon der Radius des Mg^{++} kleiner ist als der des Na^+ -Ions.

Fassen wir endlich die Möglichkeit ins Auge, daß das gedachte Kristallgitter aus starren Ionen sich dadurch verändert, daß die Ionen „deformiert“¹⁾ werden, ja, daß das Gitter kein Ionengitter bleibt und daß die Ionendeformation dazu führt, daß die „heteropolare“ Bindung mehr oder weniger in „homöopolare“ übergeht. In diesem Falle, der z. B. beim Übergange des Salzes Xenonchlorid XeCl in eine Verbindung von der Art des JCl vorliegen würde, haben wir außer der theoretischen Bornschen Gittertheorie noch eine „Deformationsenergie“ zu berücksichtigen, deren Größe uns unbekannt bleibt. Da jedoch die von uns später benutzten Gitterenergien der existierenden Verbindungen sich auf experimentelle Daten und nicht auf theoretische Werte gründen, sind in ihnen die „Deformationsenergien“ schon enthalten, und es handelt sich nur noch darum, ob die Differenz der „Deformationsenergien“, z. B. von NeCl und NaCl oder von MgJ_3 und AlJ_3 unsere geschätzten Gitterenergien stark fälschen können. Im extremsten Falle, bei HCl , beträgt die „Deformationsenergie“ etwa 100 kcal²⁾. Da jedoch bei H^+ ein besonders extremer Fall vorliegt und bei unseren Rechnungen nur die Differenzen der Deformations-

¹⁾ K. Fajans, Naturwissenschaften **11**, 165, 1923.

²⁾ Berechnet man die Ionisierungsarbeit von HCl aus dem Trägheitsmoment nach der Formel $\frac{4}{5} \frac{\text{Ne}^2}{r}$, so ergibt sich 210 gegen 313 kcal (gemessen, s. P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921).

energien vorkommen, nehmen wir an, daß unsere Resultate die Deformation nicht fälschen wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man bei Verbindungen, deren Kation außen keine abgeschlossene Schale hat, als obere Grenze der Gitterenergie die Gitterenergie der entsprechenden Verbindung mit gleichgeladenem Kation derselben Horizontalreihe, das nur seine Valenzelektronen abgegeben hat, einsetzen darf.

Die für einige der späteren Rechnungen erforderlichen Gitterenergien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie unterscheiden sich von den früher mitgeteilten¹⁾ durch Anbringung der Korrektur, die durch Lymans neue Messungen am He-Spektrum notwendig wurde, ferner durch Anbringung einer Korrektur von 3,8 kcal bei den Ba-Verbindungen, die daher rührt, daß statt der geschätzten Ionisierungsarbeit von 115 kcal für das erste Valenzelektron des Ba jetzt die gemessene von 118,8 kcal eingesetzt werden konnte. Neu berechnet wurden die *U*-Werte für Oxyde und Sulfide, ferner für Al-Verbindungen.

Die zur Berechnung der Gitterenergien nötigen Sublimationswärmen *S* sowie die (*E*—*D*)-Werte, sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten.

Wir entnehmen sie einer Zusammenstellung des einen von uns und ergänzen sie durch Schätzungen für Al und Mn²⁾. Die geschätzten Werte sind eingeklammert.

c) Die Ionisierungsarbeit der Elemente. Es gibt mehrere experimentelle Methoden zur Bestimmung der Ionisationsarbeit eines

¹⁾ H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **102**, 118, 141, 504, 1922.

²⁾ Die Zahlen für Mg und Al sind sehr unsicher. In der folgenden Tabelle sind verschiedene Werte zusammengestellt, und zwar in der ersten Spalte beobachtete (einer von A. Wehnelt und C. Musceleanu, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1032, 1912, der andere von Tate, Diss. Berlin 1914). Die zweite Spalte enthält von Grüneisen (Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 324, 1912) aus elastischen Daten berechnete Zahlen, die dritte nach der Wartenbergschen Formel $7,4 T_S \lg T_S$ aus den Siedepunkten, die vierte nach der exakten Nernstschen Dampfdruckformel für die Sublimation ebenfalls aus den Siedepunkten berechnete Größen. Als Siedepunkte wurden die von Greenwood bestimmten (Mg 1120° C ~ 1400° abs.; Al > 1800° C ~ 2100° abs.) benutzt

	1	2	3	4
Mg	41,4 49,4	47	32,7	38
Al		48	51,6	59

Wir bleiben bei dem seinerzeit benutzten Wert von 48 kcal für Mg, nehmen aber entsprechend den stark verschiedenen Siedepunkten nach Spalte 3 und 4 die Verdampfungswärme für Al um 20 kcal höher, d. h. wir benutzen als Sublimationswärmen für Mg 50, für Al 70 kcal. Für Mn (Siedepunkt 1900° C) schätzen wir aus der Sublimationswärme 83,4 für Cu (Siedepunkt 1955° C) auf 80 ± 10^0 kcal.

Tabelle 1.

Gitterenergie U der festen Stoffe in kcal bezogen auf 1 Mol.

$\begin{array}{c} X = \\ M = \end{array}$	F ¹⁾	Cl	Br	J	$Y =$	O ¹⁾	S ¹⁾
Li X	254	205	191	176	Li ₃ Y	607	—
Na X	220	181	169	156	Na ₂ Y	506	387
K X	196	165	154	143	K ₂ Y	449	342
Rb X	188	160	150	139	Rb ₂ Y	484	330
Cs X	180	154	145	135	Cs ₂ Y	419	—
Cu X	(257)	232	223	220	Cu ₂ Y	679	549
Ag X	224	205	198	192	Ag ₂ Y	597	486
Mg X ₂	708	597	567	540	Mg Y	827	656
						712 ²⁾	567
Ca X ₂	614	513	484	459	Ca Y	691	546
						672	537
Sr X ₂	583	489	462	436	Sr Y	659	524
						628	490
Ba X ₂	539	452	430	403	Ba Y	621	490
Zn X ₂	845	676	654	638	Zn Y	905	753
Cd X ₂	—	635	617	601	Cd Y	846	709
Al X ₃	1440	1275	1234	1198	Al ₂ Y ₃	3319	2750

Tabelle 2.

	S		S
Li	(50)	Mg	(50)
Na	26	Ca	(35)
K	23	Sr	(35)
Rb	21	Ba	(35)
Cs	20	Zn	35,8
Cu	83,4	Cd	31,2
Ag	63,3	Mn	(80)

Al (70)

Tabelle 3.

	E	D	$E-D$	S
F	—	—	$35,4 \pm 15^1)$	0
Cl	88	27	$61,4 \pm 10$	0
Br	89	23	$65,4 \pm 10$	3,7
J	82	18	$63,9 \pm 10$	7,5
O	—	—	$-118 \pm 31^1)$	0
S	56	52	$4 \pm 15^1)$	14

Elementes, d. h. der Arbeit, die zur Abtrennung eines Elektrons aus einem Atom oder Ion nötig ist.

1. Man bestimmt die Ablösearbeit aus der Grenzfrequenz derjenigen Spektralserie, bei deren Aussendung die Grundbahn Endbahn ist. Die von uns benutzten Zahlen sind im allgemeinen der Zusammen-

¹⁾ Diese Werte für $E-D$ von F, O und S stützen sich teilweise auf gittertheoretische Überlegungen (M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. 5, 433, 1921; E. Bormann, ebenda 1, 55, 1920). Die erhebliche Unsicherheit dieser Werte beeinflusst zwar die Zahlen der Tabelle 1, aus den Bildungswärmen, auf die allein sich die Schlüsse dieser Arbeit stützen, fallen sie jedoch nach (3a) heraus.

²⁾ Bei den Oxyden und Sulfiden von Ca, Sr, Ba sind je zwei Werte angeführt, da zwischen den in der Literatur angegebenen Bildungswärmen nicht entschieden werden kann. Siehe Tabellen von Landolt-Börnstein.

stellung von Paschen-Götze¹⁾, für Aluminium außerdem den neuen Arbeiten von Paschen entnommen²⁾).

2. Man bestimmt direkt die Ionisationsspannung durch Elektronenstoß, nach welcher Methode die gesuchte Größe für He, Ne, A bestimmt und für einige Alkalimetalle nachkontrolliert wurde. Wir entnehmen die Zahlen aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, Berlin 1923.

3. Die Arbeit, welche nötig ist, um ein weiter innen in einer geschlossenen Schale befindliches Elektron zu entfernen, kann man aus den Grenzfrequenzen der Röntgenspektren gewinnen. Eine Tabelle dieser Größen findet sich in einer neuen Arbeit von Bohr und Coster³⁾. Da die für uns in Betracht kommenden Grenzen sehr weich sind, wurden sie nicht direkt gemessen, sondern als Differenzen von harten Grenzen und Linien berechnet. Die L -Grenze bei Magnesium z. B. wurde aus der K -Grenze und der K_α -Linie, die beim Übergang eines Elektrons aus der L - in die K -Schale entsteht, berechnet. Dadurch ist die Ungenauigkeit der Zahlen recht groß. Bei Benutzung der Tabelle von Bohr und Coster hat man die Ablösearbeit der am lockersten gebundenen Elektronen zu nehmen. So sind z. B. beim Mg unter den Valenzelektronen je vier Elektronen in 2_1 - und 2_2 -Bahnen gebunden, und man hat die den 2_2 -Bahnen entsprechende L_{III} -Grenze (L_{III} in der Bohrschen, L_1 in der Sommerfeldschen Bezeichnung) zu nehmen. Die Zahlen sind in Vielfachen der Rydbergfrequenz gegeben, ihre Umrechnung in Kilogrammkalorien erfolgt also durch Multiplikation mit 311.

Es ist weiter zu beachten, daß wir die Arbeit zu kennen wünschen, die nötig ist, um etwa dem Mg^{++} -Ion noch ein drittes Elektron zu entreißen, während die aus den Röntgengrenzen bestimmte Arbeit diejenige ist, die gebraucht wird, um vom neutralen Atom dieses Elektron abzutrennen. Diese letztere Arbeit wird kleiner sein als die gesuchte, weil bei der Entfernung des Elektrons aus dem neutralen Atom die noch vorhandenen Valenzelektronen die Anziehung teilweise abschirmen, so daß die von uns angegebenen Ionisierungsarbeiten für Elektronen aus dem Ionenrumpf nur untere Grenzen sind.

¹⁾ F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Spektrallinien. Berlin 1922.

²⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 537, 1923. Der Wert für die Ablösearbeit des zweiten Al-Elektrons wurde als Mittelwert von zwei Schätzungen gewonnen, deren eine (453 kcal) wir einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Paschen verdanken, während die andere (434 kcal) unter Erweiterung der Fuesschen Regel auf dreiwertige Elemente berechnet wurde.

³⁾ N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

Mit den nach 1. bis 3. gewonnenen Zahlen wurde dann Fig. 2 gezeichnet. In ihr wurden als Abszissen die Ordnungszahlen aufgetragen, als Ordinaten die Ionisierungsarbeiten aller „Valenzelektronen“ und des ersten Elektrons aus der darauf folgenden Schale. Die Ablösearbeiten der Elektronen, welche die gleiche Quantenbezeichnung tragen, wurden durch Striche verbunden. So verbindet die erste Kurve (L_2) die Ionisierungsarbeit des ersten Neon-, dritten Magnesium-,

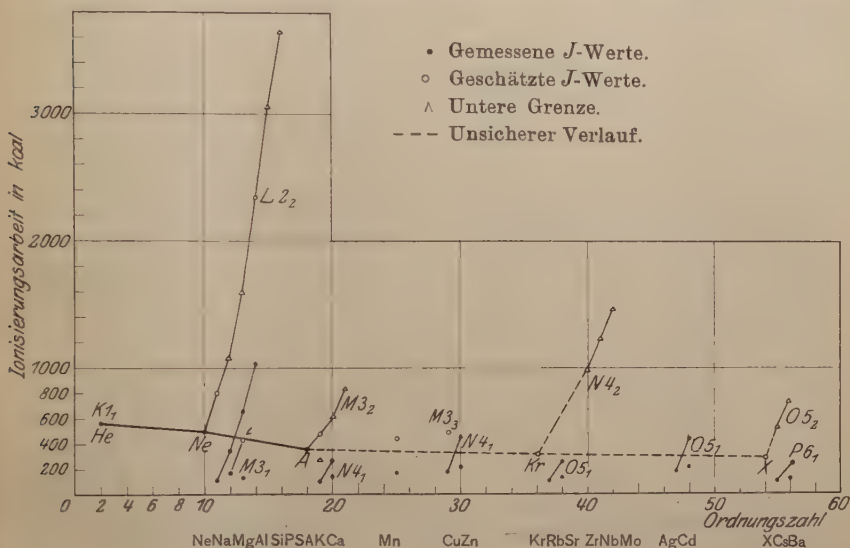


Fig. 2.

vierten Aluminiumelektrons usw., die nächste Kurve (M_3) das erste Natrium-, zweite Magnesium-, dritte Aluminium-, vierte Siliziumvalenzelektron¹⁾ usw.

Einige Unregelmäßigkeiten sind vielleicht auf Meßfehler zurückzuführen, jedenfalls ist aber der ähnlich gerichtete Verlauf aller Kurven bemerkenswert, und man sieht, daß man mit einiger Sicherheit interpolieren kann. So wurde der bei Bohr nicht angegebene Wert für die untere Grenze der Abtrennungsarbeit des zweiten Natriumelektrons zu ~ 800 kcal, ferner der von Si^{5+} interpoliert. Die Ionisierungsarbeiten von Kr und X wurden durch Extrapolation roh geschätzt²⁾. Einige für uns wichtige Zahlen sind leider nicht gemessen, so die Ablösearbeiten der ersten Elektronen aus den 18-Schalen von Kupfer und Zink, die aus dem Grunde besonders

¹⁾ A. Fowler, Proc. Roy. Soc. **103**, 413, 1923.

²⁾ Vgl. über den Gang der Ionenradien der Nachbar Elemente H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 390, Fig. 5, 1921.

Tabelle 4. Ionisierungsarbeiten in kcal pro *g*-Atom.

Nr. des Elektr.	He	Li	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A	K	Ca	Mn	Cu	Zn	Kr	Rb	Sr	Ag	Cd	X	Cs	Ba
1	565	122,1	496	117,5	174,3	136,5		248	93	124	352	99	139	170	176,7	215	(315)	95,5	129,8	173	205	(265)	89,0	118,8
2				(800)	344	440					2279	271	(440)	451	(480)				251	187?	429		529	228
3					1089	650							622											746
4						1617	1031																	
5							(2330)																	
6								3076																
7									3668															
8										4580														

interessant wären, weil die chemischen Kräfte bei Kupfer diese Arbeit leisten können (Bildung des Cupriions), bei Zink aber nicht; doch werden wir später umgekehrt einige dieser Zahlen aus den chemischen Daten berechnen (siehe 4.). Das benutzte Zahlenmaterial wurde in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Ablösearbeiten der Valenzelektronen sind von denen für Elektronen aus den stabilen Schalen durch Striche getrennt. Die geschätzten Werte sind eingeklammert.

4. Die Rechnungsergebnisse.

a) Valenz und Bildungswärmen von Metallfluoriden der dritten Periode als Beispiel. Um die Art unserer Schlußfolgerungen deutlich zu machen, besprechen wir die festen Fluoride in der dritten Periode, in welcher die meisten Zahlen vorliegen.

In Tabelle 5 sind die Ablösearbeiten der aufeinanderfolgenden Elektronen, in Tabelle 6 die mit (3) berechneten Bildungswärmen der festen Fluoride zusammengestellt, und zwar unter der stets benutzten Annahme, daß die Gitterenergie¹⁾

¹⁾ Wir weisen nochmals darauf hin, daß die hier benutzten Gitterenergien von NaCl, MgCl₂, AlCl₃ aus lauter experimentellen Daten berechnet sind. (Siehe Tabelle 1.)

Tabelle 5.

Ne ⁺ 496	Na ⁺ 118	Mg ⁺ 174	Al ⁺ 137
	Na ⁺⁺ >(800)	Mg ⁺⁺ 344	Al ⁺⁺ 440
		Mg ⁺⁺⁺ >1089	Al ⁺⁺⁺ 650
			Al ⁺⁺⁺⁺ >1617

Tabelle 6.

NeF < -241	NaF 111	MgF < 30	AlF < 48
	NaF ₂ < -156	MgF ₂ 211	AlF ₂ < 133
		MgF ₃ < -111	AlF ₃ 249
			AlF ₄ < -700

aller Verbindungen vom Typ MF gleich der des NaF, der Verbindungen vom Typ MF₂ gleich der des MgF₂, der Verbindungen von der Formel MF₃ gleich der von AlF₃ ist. Nur für die Abschätzung der Größenordnung der Gitterenergie des nicht existierenden AlF₄ ist eine Molekularmodellrechnung benutzt worden, ähnlich der bei den Borhalogeniden¹⁾, weil die Daten für die Berechnung aus experimentellen Werten beim entsprechenden SiF₄ nicht vorliegen. In Tabelle 5 sind die Ionisierungsarbeiten der Valenzelektronen von denen der Elektronen aus der Neonachterschale durch einen Strich getrennt, in Tabelle 6 trennt ein entsprechender Strich die Verbindungen mit stark positiven von den Verbindungen mit stark negativen Wärmetönungen. Beim Vergleich ergibt sich, daß die Striche in beiden Tabellen an der gleichen Stelle liegen. Das heißt also: Nur bei den Valenzelektronen ist die Bindung so locker, daß sie noch positive Wärmetönung bei Bildung der entsprechenden Verbindungen erlauben.

Dabei kann man nicht etwa eine bestimmte Zahl für die Ionisationsarbeit als die Grenze angeben, oberhalb deren ein Elektron chemisch nicht mehr abgetrennt werden kann. Das ist nur beim Vergleich gleichwertiger Verbindungen (d. h. in derselben Horizontalreihe der Tabelle) erlaubt. Vergleicht man dagegen verschiedenwertige Verbindungen, so sieht man, daß das zweite Elektron wesentlich fester gebunden sein kann (und stets auch gebunden ist) als das erste, ohne daß die Abtrennbarkeit aufhört, weil beim Anlagern z. B. von

¹⁾ H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **102**, 153, 1922. Vergleicht man die nach dem Modell der Borhalogenide berechneten Gitterenergiewerte mit den experimentellen für die Al-Halogenide, so ergibt sich folgende Tabelle:

	F	Cl	Br	J
theor.	1268	972	907	829
exper.	1425	1260	1219	1183

Dabei ist vorausgesetzt, daß Al³⁺ ebenso wie B³⁺ in erster Näherung als Punkt angesehen werden kann.

einem Cl-Ion an ein zweiwertiges Kation wesentlich mehr Arbeit gewonnen werden kann als beim Anlagern an ein einwertiges Kation.

Ein besonders charakteristisches Beispiel hierfür bietet der Vergleich von Ne und Al. Erstens bildet infolge der hohen Ablösearbeit von 496 kcal für das erste Elektron kein Fluorid, während das dritte Elektron von Al trotz seiner größeren Ionisierungsarbeit von 650 kcal durch die treibenden chemischen Kräfte noch glatt entfernt wird. Es hängt also die obere Grenze der Ionisationsenergie für ein Elektron, das noch als Valenzelektron sich betätigen soll, sehr stark davon ab, das wievielte abzutrennende Valenzelektron es ist, außerdem ein wenig auch davon, in welcher Periode das betreffende Element steht. Das letztere rührt daher, daß die zu gewinnende Gitterenergie vom Gitterabstand und dieser wieder, wie in 3b besprochen, vom Ionenradius abhängt.¹

Um die besprochenen Verhältnisse zu veranschaulichen, wurde Fig. 3 in folgender Weise gezeichnet: Wir entnehmen aus Formel (1), die für die Verbindung MF_m

$$Q = U + m(E_F - D_F) - S_M - \sum_1^m J$$

lautet, die Größe

$$A_m = U_m + m(E_F - D_F),$$

tragen sie für ein- bis vierwertige Fluoride der dritten Periode auf und verbinden die Punkte durch eine stark ausgezogene Gerade. Die benutzten Werte sind:

$$A_1 = U_{NaF} + (E_F - D_F) = 255$$

$$A_2 = U_{MgF_2} + 2(E_F - D_F) = 779$$

$$A_3 = U_{AlF_3} + 3(E_F - D_F) = 1546$$

$$A_4 = U_{SiF_4} + 4(E_F - D_F) = 2190.$$

Da bei Si die J -Werte für die drei ersten Elektronen unbekannt sind, ist U_{SiF_4} aus der erwähnten Modellrechnung unter der Annahme geschätzt, daß man Si^{4+} wie eine punktförmige Ladung behandeln kann.

Damit nun die Bildungswärme positiv ist, muß die Summe der Sublimationswärme und der Ionisierungsarbeiten für die betreffenden Wertigkeitsstufen kleiner sein als A_m . Es ist daher in der Figur der Reihe nach bei der Wertigkeit 1 für jedes Element $S + J$, bei 2 die Größe $S + J_1 + J_2$ usw. aufgetragen¹⁾. Der Abstand der so gewonnenen Punkte von der A_m -Kurve ergibt die Bildungswärme Q . Liegt der Punkt unterhalb der A_m -Linie, so ist die Bildungswärme positiv, die Verbindung also (wenigstens gegenüber den Elementen)

¹⁾ Die benutzten Werte stehen in den Tabellen 1 bis 4.

stabil, liegt der Punkt darüber, so ist die Verbindung nicht existenzfähig¹⁾.

Man sieht an der Figur deutlich, wie die Kurven für $S + \Sigma J$, die, solange es sich um das Abtrennen von „Valenzelektronen“ handelt, im großen eine ähnliche Neigung wie die A_m -Kurve haben, plötzlich viel steiler ansteigen, sobald man ein Elektron über diese hinaus aus der geschlossenen Achterschale herausreißen will. Infolge dieser Steilheit schneiden sie die A_m -Kurve und ergeben dann Verbindungen mit negativen Wärmetönungen.

Daß die entsprechende negative Bildungswärme bei Neon scheinbar größer ist als bei Natrium, während sie von Natrium zu Aluminium wächst, liegt offenbar daran, daß wir bei Neon den wahren Wert der Ionisierungsarbeit des Elektrons aus der Achterschale kennen, für die Elemente von Na bis Al aber nur untere Grenzen (vgl. 3c). Die Tatsache, daß die Ionisierungsarbeit für die Ablösung eines Elektrons der L -Schale nach Fig. 2 vom Al zum Cl rasch weitersteigt, und daß die chemische Maximalvalenz bei diesen Elementen niemals die Anzahl der Elektronen außerhalb der L -Schale übersteigt, läßt umgekehrt erwarten, daß die Verhältnisse der Figur qualitativ auch bei höheren Wertigkeiten erhalten bleiben, obwohl der Einfluß der Deformationsenergie mit zunehmender Wertigkeit sich nicht übersehen läßt.

b) Diskussion der übrigen Ergebnisse. α) Verbindung einwertiger Kationen. In der Tabelle 7 sind die berechneten Bildungswärmen einwertiger Stoffe zusammengestellt. Man sieht zunächst, daß es ziemlich gleichgültig ist, welches Halogen man nimmt.

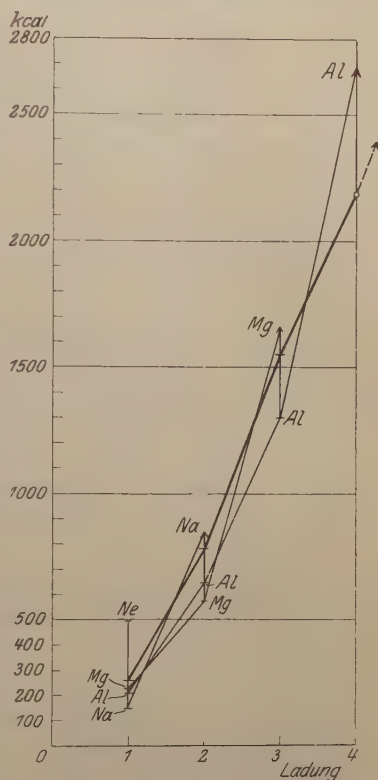


Fig. 3.

- + Gemessene und berechnete Werte.
- o Geschätzte Werte.
- ^ Untere Grenze der Werte.

¹⁾ Siehe die Einschränkung auf S. 144.

Die geringe Abhängigkeit der Bildungswärme von der Wahl des Halogens hängt damit zusammen, daß $F - D$ für Cl, Br, J fast identisch ist und daß die U -Werte nur wenig differieren. $E_F - D_F$ weicht um etwa 25 kcal von $E_{Cl} - D_{Cl}$ ab und kompensiert dadurch größtenteils die Erhöhung der U -Werte.

Tabelle 7.
Bildungswärmen von Verbindungen mit einwertigen Kationen
in kcal pro Mol Salz.

M	MF	MCl	MBr	MJ	M ₂ O	M ₂ S	M ₂ S	Bemerkungen
He	—276	—299	—309	—325	—641	—	—693	Obere Grenzen, Mögliche Abweichung der Halogenide 30 kcal
Ne	—241	—254	—262	—276	—604	—615	—644	
A	—121	—126	—133	—145	—373	—373	—382	
Kr	(— 92)	(— 95)	(—101)	(—113)	—313	—309	—	
X	(— 51)	(— 51)	(— 56)	(— 67)	—229	—	—	
Li	120,0	97,0	87,1	71,3	143,4	—	91,2	Experimentelle Daten, Fehler 1 bis 2 kcal
Na	111,4	98,6	90,5	76,5	100,8	89,7	60,9	
K	109,3	104,1	97,5	85,2	86,8	87,1	79,6	
Rb	107,9	105,0	99,2	87,5	83,5	87,1	—	
Cs	106,6	106,4	101,2	90,4	82,7	—	—	
Cu	—	32,9	28,7	23,8	40,8	18,4	—	
Mg	30	18	10	—5	—61	—72	—101	Obere Grenzen, Fehler möglicherweise > 30 kcal
Ca	57*	52*	45	33*	—17	—17	— 26	
Sr	60	57	51	39	—12	— 8	—	
Ba	62	61*	56	55	— 7	—	—	
Zn	—	38	34	29	—	—	—	
Cd	20	26	23	16	—	—	—	
Al	48	35	27	13	—25	—36	—64	Obere Grenzen, Fehler möglicherweise > 30 kcal

Man sieht aus Tabelle 7, daß die möglichen Edelgashalogenide sämtlich Bildungswärmen haben, die kleiner als — 50 kcal sind. Eine Aussicht, ein Edelgas mit einem Halogen in Reaktion zu bringen, besteht nach der Tabelle nur, wenn man ihm durch Elektronenstoß die fehlende Energie zuführt. Die Bildungswärmen der Alkalihalogenide weisen bekanntlich Wärmetönungen von rund 100 kcal auf. Tabelle 7 zeigt ferner, daß die Subhaloide der Erdalkalien nach unserer Rechnung sämtlich kleine, meist positive Wärmetönung haben. Mit unseren Resultaten steht die Tatsache, daß die mit Stern versehenen Verbindungen, die eine erhebliche Wärmetönung haben, tatsächlich beobachtet wurden, im besten Einklang. Die Farbe der Verbindungen ist vermutlich damit in Zusammenhang zu bringen, daß noch ein leicht bewegliches Valenzelektron ähnlich wie in Metallen vorhanden ist.

Da das CaCl bei $\sim 1000^\circ$ stabil ist, bei Zimmertemperatur aber zerfällt, muß die Wärmetönung der Reaktion



negativ sein, wenn auch nicht sehr stark. Aus unseren Zahlen würde sich $-86 \pm 60 \text{ kcal}$ ergeben ¹⁾.

Über AlCl mit $Q = 35 + 30$ ist nichts bekannt. Da $Q_{\text{AlCl}_3} > 3 Q_{\text{AlCl}}$, so ist seine Existenzfähigkeit unwahrscheinlich. Dagegen lassen es die Zahlen für Zn und Cd als möglich erscheinen, bei höheren Temperaturen Subhalogenide dieser Elemente zu bekommen. Der Inhalt der Tabelle 7 ist für den Fall der Chloride in Fig. 4 anschaulich

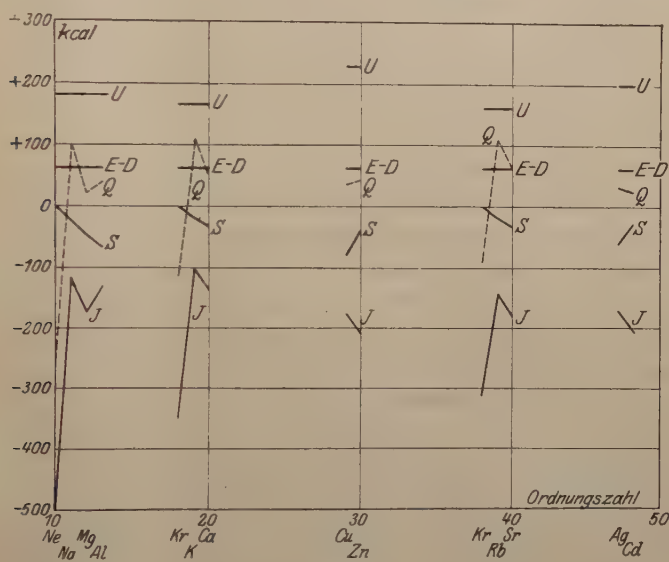


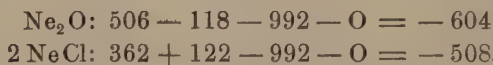
Fig. 4.

gemacht. In dieser Figur sind die positiven Werte der Gleichung 3 vom Nullpunkt nach oben, die negativen nach unten gegen die Ordnungszahl des Kations aufgetragen. Die Bildungswärmen erscheinen dann als algebraische Summe dieser Größen, und man erkennt in anderer Darstellung, welche Verbindungen positive Bildungswärmen haben, das sind die, deren Q -Werte sich merklich über die Abszisse erheben. Man bemerkt auch, daß die Ablösearbeit des ersten Elektrons in Abhängigkeit von der Ordnungszahl (J -Kurve) keinen regelmäßigen

¹⁾ Für BaCl siehe jedoch F. Haber und St. Tolloczko, ZS. f. anorg. Chem. 41, 407, 1904.

Verlauf hat; die Abnahme von J_{Mg} zu J_{Al} z. B. hängt offenbar damit zusammen, daß beim Al zum erstenmal eine 3_2 -Bahn auftritt.

In der Tabelle 7 sind ferner die Bildungswärmen der Oxyde, Sulfide und Selenide einwertiger Kationen aufgeführt. Dieselben sind nach Gleichung (3) mit den experimentell bestimmten Bildungswärmen der bekannten Verbindungen Na_2O , K_2O usw. wieder unter der Annahme gerechnet, daß die entsprechenden Oxyde derselben Periode dieselbe Gitterenergie haben. Bei den Edelgasen sieht man, daß die Anwendung von O_2 zur Erzwingung einer Edelgasverbindung noch erheblich aussichtsloser wäre als die Verwendung von Halogen. Zwar wachsen die Gitterenergien der Oxyde erheblich — so ist $U_{Ne_2O} \sim 500$ gegenüber $2 U_{NaCl} = 362$ —, dem steht aber gegenüber, daß die Dissoziationswärme des O_2 größer ist als seine Elektronenaffinität. Die Gleichungen zeigen die Einzelheiten (s. die Anm. zu Tab. 3)



Die Alkalien bilden bekanntlich sämtlich normale Oxyde M_2O , die alle stark positive Wärmetönungen zwischen 82 und 143 kcal aufweisen.

Die Suboxyde der Erdalkalien (Tabelle 7) und des Al dagegen weisen nach der Rechnung negative oder niedrige Q -Werte auf, womit im Einklang steht, daß in der Chemie von diesen Verbindungen nichts bekannt ist.

β) Verbindungen zweiwertiger Kationen. Aus Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß die Alkalien nicht die Fähigkeit haben, ein zweites Elektron abzugeben und zwei Halogenatome zu binden, da bei den Na- und Cs-Salzen stets negative Bildungswärmen erhalten werden. Bei Li und Rb fehlt J_2 ; bei K^+ und Ag^+ werden stark positive Bildungswärmen erhalten, wenn man die aus den Röntgenspektren erhaltenen unteren Grenzwerte einsetzt. Es darf aber hier aus dem chemischen Befund mit Sicherheit geschlossen werden, daß die Zahlen für J_{K^+} und J_{Ag^+} viel zu klein sind. Die Alkalisuperoxyde M_2O_2 boten insofern ein besonderes Interesse, als es möglich gewesen wäre, daß bei ihnen in festem Zustand Alkaliverbindungen vom Typus der Erdalkalioxyde vorlägen mit M^{++} - und O^{--} -Ionen, also z. B. NaO . Die bei Na und Cs gefundenen negativen Zahlen sprechen jedoch stark gegen diese Auffassung und für die übliche, also für $Na-O-ONa$. Bemerkenswert ist die Bildungswärme von $2 AlO \ll 132$ kcal. Da die Bildungswärme von Al_2O_3 380 kcal beträgt, versteht man, weshalb bei der Verbrennung von Al stets Al_2O_3 entsteht.

Tabelle 8.
Bildungswärmen von Verbindungen mit zweiwertigen Kationen in kcal pro Mol.

M	MF ₂	MCl ₂	MBr ₂	MJ ₂	MO	MS	Bemerkungen
Na	(-156)	(-216)	(-238)	(-267)	(-223)	(-289)	Obere Grenzen
Cs	(- 27)	(- 59)	(- 76)	(-106)	— 38 (- 52)	— 69 (- 83)	
Cu	—	51,6	40,0	—	37,2	11,6	Experimentelle Daten, Fehler 1 bis 2 kcal
Mg	210,8	151,0	129,2	99,8	143,9 151,9	77,6 111,2	
Ca	239,2	190,4	169,2	141,0	131,0 141,7	89,6 110,3	
Sr	237,0	195,7	176,5	147,5	128,4	97,4	
Ba	228,6	197,1	179,8	149,9	124,2	98,3	
Zn	72,0	48,6	41,7	32,1	85,4	39,6	
Cd	—	46,6	41,3	31,9	~ 63	32,4	
Al	133	73	51	22	66	0	Obere Grenzen, Fehler bis 60 kcal

γ) Verbindungen drei- und vierwertiger Kationen. Die Verbindungen mit dreiwertigem Magnesium sind im Einklang mit der Tabelle nie beobachtet worden. Die in Tabelle 9 angeführten Bildungswärmen von AlX_3 -Verbindungen sind mit Hilfe des CX_4 -Modells¹⁾ geschätzt.

Tabelle 9.
Bildungswärmen in kcal pro Mol.

M	MF ₃	MCl ₃	MBr ₃	MJ ₃	M ₂ O ₃	M ₂ S ₃	Fehler
Mg	-111	-198	-227	-264	-340	-594	Obere Grenzen
Al	249,0	161,8	133,2	92,8	380,2	126,4	Exp. Werte 1—2 kcal
	AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlJ ₃			
	(- 700)	(- 850)	(- 900)	(- 950)			Obere Grenzen

Für die Prüfung der Frage, ob in den teilweise so leicht erhältlichen Erdalkalisuperoxyden vierfach geladene Erdalkalitionen vorliegen, oder ob die übliche Annahme von O—O-Bindung in den Superoxyden richtig ist, fehlen die zahlenmäßigen Unterlagen, und zwar die Ablösearbeit des vierten Elektrons und die Gitterenergien.

c) Schätzung unbekannter Ionisierungsarbeiten von Elementen aus thermochemischen Daten. In vereinzelten Fällen,

¹⁾ l. c.

in denen sich eine plausible Annahme über die Gitterenergie machen läßt, kann man mit Hilfe von Gleichung (1) unbekannte Ionisierungsarbeiten berechnen. So kann man die Ablösearbeit für das zweite Elektron bei Cu, d. h. für das erste aus der stabilen 18-Schale berechnen, wenn man annimmt, daß CuCl_2 , CuBr_2 , CuO und CuS annähernd dieselben Gitterenergien haben wie ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnO und ZnS . Die Gründe, die zu dieser Annahme berechtigen, sind dieselben wie die bei der Gleichsetzung von U_{NeCl} und U_{NaCl} in Abschnitt 3b angeführten. Wir nehmen also weitgehende Ähnlichkeit des Cu^{++} und des Zn^{++} -Ions in Kristallen an und sehen in der isomorphen Vertretbarkeit dieser Ionen und der großen Ähnlichkeit (Differenz 1 Proz.) der Mol.-Volumina gleichstrukturierter Verbindungen eine Bestätigung hierfür, obwohl die stabilen Gitter z. B. von ZnO und CuO verschieden sind und keinen direkten Vergleich gestatten.

$$\text{Mit } J_2 = U_{\text{Zn}} x_2 - Q_{\text{Cu}} x_2 - S_{\text{Cu}} + 2(E_X - D_X) - J_{\text{Cu}},$$

erhalten wir für

$$\begin{aligned} \text{CuCl}_2: J_2 &= 675,8 - 51,4 - 83,4 + 122,8 - 176,7 = 487 \text{ kcal,} \\ \text{CuBr}_2: J_2 &= 653,8 - 40,0 - 83,4 + 131 - 176,7 = 485 \text{ kcal,} \\ &\text{im Mittel: } 486 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Eine entsprechende Rechnung für CuO und CuS führt zu 492 bzw. 471 kcal. Wir rechnen mit $J_2 \sim 480$ kcal und können nunmehr die Bildungswärme des unbekannten Cuprijodids¹⁾ aus den festen Elementen schätzen. Es ergibt sich

$$Q_{\text{CuJ}_2} \sim 12 \text{ kcal.}$$

Für die Ablösearbeit des zweiten Silberelektrons erhalten wir eine untere Grenze, wenn wir die Bildungswärme des nie beobachteten $\text{AgCl}_2 < \text{O}$ und $U_{\text{AgCl}_2} \sim U_{\text{CaCl}_2}$ setzen. Es ergibt sich $J_2 > 522$ kcal. Daß die Zahlen für die Ablösearbeit des zweiten Elektrons vom Cu zum Ag steigen, im Gegensatz zum Verhalten des ersten Elektrons, hier wie bei allen homologen Elementen, ist damit in Zusammenhang zu bringen, daß es sich beim Cu um eine 3_s Kreisbahn, beim Ag um 4_s Ellipsenbahn handelt, bei der das Elektron in große Kernnähe kommt.

Eine Schätzung der Ablösearbeit der ersten zwei Elektronen des Mangans in der nämlichen Weise wie beim Cu liefert

$$\begin{aligned} \text{mit } Q_{\text{MnCl}_2} &= 112 & J_{1+2} &= 607 \text{ kcal,} \\ \text{mit } Q_{\text{MnO}} &= 90,8 & J_{1+2} &= 619 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

¹⁾ Siehe auch Fajans, Die Naturwissenschaften 10, 166, 1922.

Da die erste Ionisierungsstufe sich aus Spektraldaten zu 170 kcal berechnet, sind für die zweite Stufe etwa 440 kcal aufzuwenden.

5. Die Wertigkeit gelöster Ionen.

Ganz ähnliche Überlegungen wie für feste Salze kann man auch für Lösungen anstellen, indem man den Bornschen¹⁾ Kreisprozeß abändert, wie es Fajans²⁾ getan hat.

Die ersten drei Teilprozesse (siehe Abschnitt 3a) bleiben unverändert, aber statt im vierten die beiden Ionen zum festen Gitter zusammenzubauen, löst man sie in Wasser und gewinnt dabei die Summe der Hydratationswärmen W_+ und W_- . Der Ausdruck für die Bildungswärmen einer gelösten Verbindung $Q + L = Q_{aq}$ wird dann

$$Q_{aq} = -S - J + E - D + W_+ + W_- . \quad (5)$$

Die Hydratationswärme hat Born ebenfalls elektrisch gedeutet als die Energieverminderung, die dadurch eintritt, daß das Wasser infolge seiner hohen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 81$) die elektrostatische Feldenergie herabsetzt auf den Bruchteil $1/\epsilon$. Das geschieht annähernd in einem Raum außerhalb einer Kugel vom Radius R um das Ion herum. Dann wird

$$W = \frac{Ne^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (6)$$

Für R gelten ganz analoge Überlegungen wie für den Ionenabstand in festen Kristallgittern, so daß wir mit derselben Berechtigung für benachbarte Ionen (Ne^+ , Na^+ , $Mg^+ \dots$) die Hydratationswärmen gleichsetzen können, wie wir früher die Gitterenergie gleichgesetzt haben. Bilden wir dann für entsprechende Ionen die Differenz, so bekommen wir ganz analog wie früher in (3)

$$Q'_{aq} - Q''_{aq} = S'' - S' + J'' - J'.$$

Der Kern der Überlegung ist folgender: Die Bildungswärmen von gelöster und fester Verbindung unterscheiden sich um die Lösungswärme. Diese ist aber nach unseren Annahmen innerhalb unserer Fehlergrenzen für entsprechende Verbindungen gleich, da $L = W_+ + W_- - U$, so daß die Bildungswärmedifferenzen zwischen zwei „entsprechenden“ Verbindungen dieselben sind, ob sie nun gelöst oder fest sind.

Allerdings sind, wie schon in Abschnitt 2 erwähnt wurde, die Unterschiede zwischen freier und Gesamtenergie in Lösungen eventuell

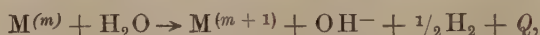
¹⁾ M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 45 1920.

²⁾ K. Fajans, Verh. d. D. Phys Ges. **21**, 549, 709, 1919.

sehr beträchtlich, aber nach den Rechnungen des einen von uns¹⁾, nach welchen die Unterschiede im wesentlichen mit den Hydratationswärmen parallel gehen, darf man vermuten, daß dieser Unterschied zwischen freier und Gesamtenergie für entsprechende Ionen (Ne^+ , Na^+ ...) ähnlich sein wird, d. h. daß die Differenzen der freien Energien sich wenig von denen der Gesamtenergien unterscheiden werden.

Interessanter, als es diese Überlegungen sind, ist die Frage, warum Ionen wie Ca^+ -Ionen in Lösung überhaupt nicht nachweisbar sind, trotz der verhältnismäßig großen Ionisierungsarbeit des zweiten Valenzelektrons und trotzdem das Ion im festen Zustand existenzfähig ist, wie wir gesehen haben. Der Grund hierfür ist, daß dieses Ion Wasser zersetzen würde.

Wir untersuchen zuerst allgemein die Wärmetönung der Reaktion



in welcher ein m -wertiges Ion das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt und dabei zu einem $(m+1)$ -wertigen Ion oxydiert wird.

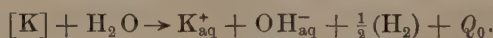
Man findet aus dem Kreisprozeß

$$Q = W_{m+1} - W_m - J_{m+1} - (Q_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{H}^+} - J_{\text{H}} - D_{\text{H}}),$$

wobei $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ die Neutralisationswärme



bedeutet. Den Klammerausdruck kann man leicht eliminieren, indem man z. B. die Wärmetönung Q_0 berechnet, die bei der Auflösung von Kaliummetall zu Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung frei wird.



$$Q_0 = -S_{\text{K}} - J_{\text{K}} + W_{\text{K}} - (Q_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{H}^+} - J_{\text{H}} - D_{\text{H}}).$$

Dann wird die gesuchte Wärmetönung

$$Q = W_{m+1} - W_m - J_{m+1} + (Q_0 + S_{\text{K}} + J_{\text{K}}) - W_{\text{K}}.$$

Für das Mg^+ -Ion, dessen Hydratationswärme²⁾ wir der des Na^+ -Ions gleichsetzen können, wird

$$Q = 467 - 98 - 344 + (46,1 + 22,0 + 99,2) - 82 \sim 110 \text{ kcal},$$

also stark positiv (die Unterschiede gegen die Änderung der freien Energie sind nur wenige kcal).

Für die anderen Erdalkalisalze und Al ergibt sich folgende Tabelle.

¹⁾ K. F. Herzfeld, ZS. f. Elektrochem. 28, 460, 1922.

²⁾ K. Fajans, Die Naturwissenschaften 9, 729, 1921. In unserer Rechnung kommen nun die rein experimentell gefundenen Differenzen der Hydratationswärmen vor, nicht die Absolutwerte.

	Na	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Al
$M^+ \rightarrow M^{++} \dots\dots$	- 346	- 221	+ 110	+ 98	+ 86	+ 80	$\sim + 114$
$M^{++} \rightarrow M^{+++} \dots\dots$	—	—	- 365	—	—	—	$> + 74$

Wir sehen also, daß die in Lösungen nicht beobachteten Ionen alle mit hoher positiver Wärmetönung Wasser zersetzen, bis die Maximalvalenz erreicht ist. Der Grund, warum die niederwertigen Ionen im festen Zustand darstellbar sind, in Lösung dagegen nicht, ist leicht einzusehen. Die Darstellung des Calciumsubchlorids z. B. erfolgt durch Schmelzen des Calciumchlorids mit Calciummetall; es ist also zu wenig Chlor da, um mit allem Metall CaCl_2 zu bilden. Würde man genügend Chlor zur Verfügung stellen, so würde das Subchlorid sich in Chlorid verwandeln, das Ca^+ zu Ca^{++} oxydiert werden. In wässriger Lösung ist aber stets das zur Oxydation benötigte Wasser vorhanden, diese findet daher stets statt.

Eine ganz rohe Übersichtsrechnung können wir noch machen, wenn wir annehmen, daß der Kugelradius R in Formel (6) für das m - und das $(m+1)$ -wertige Ion gleich ist. Setzen wir dann die Bornsche Formel mit den zugehörigen Zahlenwerten ein, so wird

$$Q = \frac{164}{R} [(m+1)^2 - m^2] - J_{m+1} + 85 = -\frac{328m}{R} + \frac{164}{R} + 85 - J_{m+1},$$

wo R in 10^{-8}cm zu messen ist und zwischen 1,5 und 2,25 liegt. Hieraus läßt sich berechnen, wie groß J sein darf, damit das betreffende Elektron unter Wasserstoffentwicklung im Wasser abgetrennt wird. Die Zahlen gibt folgende

Tabelle 10.

	J_{\max}			
	$m = 0$	1	2	3
$R = 1,5 \dots\dots$	194	416	633	850
$R = 2 \dots\dots$	167	331	495	659
$R = 2,25 \dots\dots$	158	304	450	596

Der Vergleich mit den Ionisierungsarbeiten der Tabelle 4 läßt verstehen, warum in Lösung nur die Maximalvalenzstufen für die Alkali-, Erdalkalimetalle und Aluminium vorkommen.

6. Schlußfolgerungen für das periodische System der Elemente.

Für jeden Periodenanfang und wahrscheinlich auch für die Nebenreihen kann man Figuren der gleichen Art wie Fig. 3 und Fig. 4

zeichnen und dann Schlüsse über die Periodizität der Eigenschaften der chemischen Elemente ziehen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, erklären Bohr und Kossel diese Periodizität dadurch, daß bei Ausbildung der Atome mit zunehmender Kernladung mehrfach besonders symmetrische und stabile Elektronenanordnungen (Edelgase, Cu^+ , Ag^+ , Au^+) auftreten. Diese mit steigender Ordnungszahl neu hinzutretenden Elektronen werden zunächst nicht aufgenommen, sondern als leicht ablösbare „Valenzelektronen“ gebunden, deren Zahl mit der Zahl der positiven Maximalvalenz übereinstimmt. Unsere in den Figg. 3 und 4 veranschaulichten Rechnungen präzisieren diese Erklärung folgendermaßen:

1. Die positive Maximalvalenz bei den im Anfang der Haupt- und Nebenreihen stehenden Metallen ist dadurch bedingt, daß die Ablösearbeit des ersten Elektrons aus der obersten stabilen Schale durch die „treibenden chemischen Kräfte“ nicht mehr geleistet wird,

und zwar wahrscheinlich um so weniger, je mehr Elektronen dem Element schon vorher entrissen wurden (siehe Fig. 3). Zwar wachsen in jeder Periode mit zunehmender Ionenladung auch die Gitterenergien — wodurch sie die in sehr ähnlicher Weise zunehmenden Ionisierungsarbeiten der Valenzelektronen leisten können —, aber die schon bei den Edelgasen hohen Abtrennungsarbeiten aus den geschlossenen Schalen wachsen in viel rascherem Maß (siehe Fig. 2), so daß die Bildungswärmen immer negativer werden.

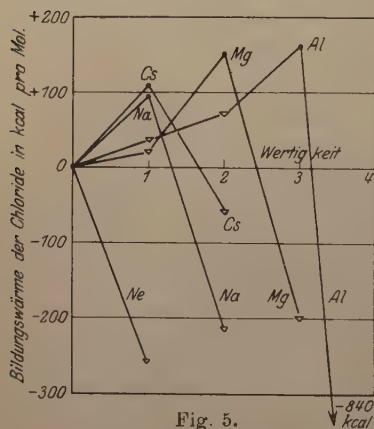


Fig. 5.

+ Gemessene Werte. Δ Obere Grenzen.

2. Die Entschiedenheit der Wertigkeit beim Beginn der Hauptreihen rührt daher, daß beim Vergleich einer Verbindungsreihe mit verschiedenen geladenen Kationen des gleichen Metalls, z. B. MgCl , MgCl_2 , MgCl_3 , ein scharfes Maximum der Bildungswärme bei der Verbindung desjenigen Ions liegt, das gerade alle Valenzelektronen abgegeben hat. Die Maxima treten in Fig. 5 scharf hervor.

3. Für die Erklärung der Tatsache, daß sich am Anfang der Hauptreihen mehrere Male sehr ähnliche Verhältnisse wiederholen, reicht es nicht aus, nur die Ablösearbeiten zu betrachten, die mit

steigendem Radius des Metallions abnehmen, sondern man muß auch feststellen, daß die Gitterenergien in ganz ähnlicher Weise abnehmen (siehe Tabelle 1 und 4), so daß auch die Energiebilanz über die „chemischen Kräfte“, die in der Bildungswärme zum Ausdruck kommt, bei homologen Verbindungen sehr ähnlich ist. Daß dies nicht selbstverständlich ist, sieht man an folgendem: Wäre die Gitterenergie des Magnesiumjodids nicht größer als die des Bariumjodids, so wäre die Bildungswärme des Magnesiumjodids — 37 kcal, d. h. es wäre nicht existenzfähig. Nur dadurch, daß das Anwachsen der Ionisierungsarbeit vom Ba zum Mg durch ein ähnliches Verhalten der Gitterenergie kompensiert wird, wird die Bildungswärme des MgJ_2 positiv.

Der energetischen Behandlung der Frage nach dem Wesen der positiven Valenz der Elemente wird in erster Annäherung der Satz zugrunde gelegt, daß nur solche Wertigkeitsstufen der Elemente existieren, deren Verbindungen positive Bildungswärmen haben (von dem Unterschied zwischen gesamter und freier Energie wird abgesehen).

Zusammenfassung.

1. Die positive Wertigkeit, die der Ablösung einer der Valenzzahl gleichen Zahl von Elektronen bei chemischen Reaktionen entspricht, wird, wie sich bei der Zerlegung der Bildungswärme in elementare Größen ergibt, nicht allein durch die Größe der Ionisierungsarbeit für die abgelösten Elektronen bestimmt, sondern hängt (außer von den Sublimationswärmen der Reaktionsteilnehmer und von zwei das Anion betreffenden Größen) namentlich von der Gitterenergie des Reaktionsproduktes ab.

2. Die positive Maximalvalenz, d. h. die mit der Gruppennummer des periodischen Systems in jeder Periode fortschreitende Wertigkeit der Elemente ergibt sich als dadurch bestimmt, daß die „treibenden chemischen Kräfte“ (im wesentlichen die mit der Wertigkeit wachsenden Gitterenergien) die entsprechend wachsenden Ablösearbeiten für die „Valenzelektronen“ leisten können, daß sie aber nicht mehr imstande sind, die relativ erheblich höhere Arbeit für die Ablösearbeit eines Elektrons aus einer stabilen Schale zu leisten. Die bekannte Ausnahme, die beim Cu^{++} -Ion vorliegt, läßt sich zahlenmäßig übersehen.

3. Die Entschiedenheit der Wertigkeit der an den Anfängen von Haupt- und Nebenreihen stehenden Elemente hat darin ihren Grund, daß sich ein scharfes Maximum für die Bildungswärme

derjenigen Verbindung zeigt, deren Kation gerade die außerhalb einer stabilen Schale befindlichen Elektronen abgegeben hat.

(Z. B.: Mg^{++} in der Reihe Mg^+ , Mg^{++} , Mg^{+++} .)

4. Die Periodizität der chemischen Eigenschaften, d. h. die mehrfache Wiederholung ähnlicher Valenzverhältnisse im System der Elemente ist nicht nur durch Wiederholung ähnlicher Verhältnisse für die Zahl und Ablösearbeit bestimmter Elektronen, sondern auch durch eine entsprechende Ähnlichkeit der Gitterenergien usw. bedingt, so daß die Bildungswärmen der Verbindungen homologer Kationen von ähnlicher Größenordnung werden.

Chem. Lab. der bayr. Akademie der Wissenschaften, phys.-chem. Abt.,
München, August 1923.

Über die Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten von Glühelktronen aus Erdalkalioxyden¹⁾.

Von **Martin Rössiger** in Clausthal.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1923.)

I. Einleitung.

Um die Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten von Elektronen zu messen, die von irgend einer Quelle emittiert werden, muß man sie zunächst irgendwie nach ihren Anfangsgeschwindigkeiten ordnen. Das erreicht man durch äußere Kraftfelder, die die emittierten Elektronen je nach Größe und Richtung ihrer Anfangsgeschwindigkeiten in verschiedene Bahnen führen. Man kann dann direkt die Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten bestimmen, indem man durch Schlitze eine Schar von Elektronen ausblendet, die alle dieselbe, aus der Schlitzstellung sich ergebende Anfangsgeschwindigkeit haben, genauer: deren Anfangsgeschwindigkeiten einen gewissen sehr kleinen Bereich erfüllen („differentiale Methode“), oder man mißt ein Stromintegral, zu welchem alle Elektronen Beiträge liefern, deren Anfangsgeschwindigkeiten einen endlichen Bereich von bekannten Grenzen erfüllen („integrale“, indirekte Methode). Die Frage nach der Richtung der Austrittsgeschwindigkeiten erledigt sich meist dahin, daß man, statt mit absoluten Werten, mit Komponenten nach bestimmten Richtungen rechnet.

Die differentiale Methode, die den Vorzug einer direkten Methode hat, ist wohl hauptsächlich wegen ihrer komplizierten Schlitzapparatur bisher wenig benutzt worden; vielmehr sind die meisten Arbeiten über das Thema nach der integralen Methode ausgeführt worden, bei welcher man mit einfacheren Apparaten auskommt, dafür aber auf die direkte Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung verzichtet.

Richardson, der mit ebenen Elektroden arbeitete, hat beide Methoden befolgt²⁾, Schottky³⁾ und später Sih-Ling-Ting⁴⁾ haben die integrale gewählt. Bemerkenswert ist die von A. W. Hull⁵⁾ be-

¹⁾ Auszug aus der Berliner Dissertation.

²⁾ Richardson-Brown, Phil. Mag. **16**, 353, 1908; Richardson, ebenda **16**, 890, 1908; **18**, 681, 1909.

³⁾ Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914.

⁴⁾ Sih-Ling-Ting, Proc. Roy. Soc. **98**, 374, 1921.

⁵⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **18**, 31, 1921.

nutzte Anordnung von zylindrischen Elektroden, bei der die Zylinderachse Anode, der glühende Zylindermantel Kathode ist¹⁾.

Die von den angeführten Autoren erhaltenen Resultate sind bei blanken Metallen einigermaßen in Übereinstimmung mit den Forderungen der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung; bei oxydbedecktem Platin aber hatten sich große Abweichungen ergeben. Da die Frage nach der Wirksamkeit der Wehneltkathode bzw. deren Vergleichbarkeit mit der der reinen Metallglühkathode ein hohes theoretisches Interesse hat, ist in der folgenden Arbeit die glühelektrische Geschwindigkeitsverteilung bei der Oxydkathode untersucht worden, wobei sich zeigte, daß man auch hier das Maxwellsche Gesetz anwenden kann.

II. Beschreibung der Methode.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode zur Bestimmung von Glühelektronen-Austrittsgeschwindigkeiten ist eine „differentiale“. Die Aussonderung von Elektronen mit Anfangsgeschwindigkeiten innerhalb des differentialen Bereichs geschieht durch zwei Schlitze, welche der Elektronenquelle, einem Glühdraht, parallel sind, während die Ebenen, die man durch je einen der Schlitze und den Glühdraht legen kann, einen variierbaren Winkel miteinander bilden („Verdrehungswinkel“). Der erste der als unendlich lang betrachteten Schlitze befindet sich in der Wand einer zylindrischen Anode, die den Glühdraht, von endlicher Länge, coaxial umgibt, der zweite Schlitz ist in der Wand eines weiteren, ebenfalls coaxialen Zylinders, der leitend mit der Anode verbunden ist. Hinter dem zweiten Schlitz befindet sich eine Auffangeplatte, die nach außen abgeleitet ist. Zwischen Glühdraht und innerem Zylinder wird eine beschleunigende Potentialdifferenz angelegt und parallel zur Achse der Zylinder durch ein Solenoid ein homogenes Magnetfeld erzeugt. Wie im folgenden, theoretischen Teile der Arbeit gezeigt werden wird, kann man aus dem Verdrehungswinkel der beiden Schlitze die Anfangsgeschwindigkeit berechnen, die ein Elektron haben muß, um durch beide Schlitze hindurchgehen zu können. Ferner wird dort der zur Auffangeplatte gelangende Strom unter Annahme Maxwellscher Verteilung der Austrittsgeschwindigkeiten theoretisch bestimmt werden.

¹⁾ Die von L. H. Germer (Science 57, 392, 1923, Nr. 1474, zitiert nach Phys. Ber. Heft 18, S. 1117, 1923) an blankem Wo ausgeführte Untersuchung mit einer modifizierten Schottkyschen Anordnung war mir leider noch nicht zugänglich.

Im experimentellen Teile der Arbeit wird sodann die Prüfung der Theorie und ihrer Voraussetzung (Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung) unternommen. Da der zur Auffangeplatte gelangende Strom eine Funktion von vier Variablen ist (Temperatur, Verdrehungswinkel, Potentialdifferenz, Magnetfeld), von denen drei meßbar variiert werden können, so ergeben sich drei Typen von Beobachtungsreihen, die dort eingehend diskutiert werden.

III. Theorie der Methode.

1. Die Kraftkomponenten. Um die Differentialgleichungen der Bewegung eines Elektrons außerhalb des Glühdrahtes aufstellen zu können, deren Integration dann die gesuchte Beziehung zwischen dem Verdrehungswinkel der Schlitze und der Anfangsgeschwindigkeit der durch die Schlitze gelangenden Elektronen liefern soll, bestimme ich zunächst die Kräfte, die auf das Elektron wirken. Ich führe ein Zylinderkoordinatensystem ein, das sich der benutzten zylindrischen Anordnung am besten anpaßt und lege die Z -Achse in die Achse des zylinderförmigen Glühdrahtes, dessen Radius a sei. Mit r bezeichne ich die Entfernung des Aufpunktes von der Z -Achse, mit ϑ den Winkel, den die Richtung r mit einer festen Richtung r_0 bildet.

Um zunächst die Komponenten der elektrischen Kraft in Richtung r , ϑ , z zu bestimmen, erscheint es angebracht, von der allgemeinen Lösung der Potentialverteilung zwischen Draht und dem ersten Zylinder auszugehen. Hierbei soll der Einfluß des Spannungsabfalls längs des Glühdrahtes in erster Näherung berücksichtigt werden, da ein rotierender Unterbrecher für den Glühstrom nicht zur Verfügung stand.

Ist der Glühdrahtradius a , der Zylinderradius b , so soll die Potentialfunktion φ , die in unserem Falle wegen der Achsensymmetrie von ϑ unabhängig ist, überall zwischen Draht und Zylinder der Laplaceschen Gleichung genügen

$$\Delta \varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (1)$$

Wir werden ferner der Tatsache des Spannungsabfalls längs des Glühdrahtes dadurch Rechnung zu tragen suchen, daß wir diesen Abfall in erster Näherung als linear betrachten. Ist das eine Ende des Glühdrahtes, das mit dem Nullpunkt des Koordinatensystems zusammenfallen möge, auf dem Potential P , das andere Ende, das auf der positiven Z -Achse liegen möge, infolge des Spannungsabfalls

durch den Heizstrom auf dem Potential $P + \Delta P$, so ist das Potential an der Stelle z am Glühdraht $P + \Delta P \frac{z}{l}$, wenn l die gesamte Länge des Drahtes bedeutet. Unsere Potentialfunktion muß also der weiteren Bedingung genügen

$$\varphi(r, z)_{r=a} = \varphi(a, z) = P + \Delta P \frac{z}{l}. \quad (2)$$

Auf der zylindrischen Anode nehmen wir das Potential überall konstant (gleich 0) an, was zur Folge hat

$$\varphi(r, z)_{r=b} = \varphi(b, z) = 0 \quad (3)$$

und

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{r=b} = 0. \quad (4)$$

Falls der Potentialabfall ΔP verschwindet, muß unsere Potentialfunktion wieder in die bekannte, zwischen zwei Zylindern von den Radien a und b gültige, übergehen, die mit unseren Bezeichnungen lautet

$$\varphi = P \frac{\ln \frac{b}{r}}{\ln \frac{b}{a}}. \quad (5)$$

Eine Funktion, die diesen fünf Bedingungen genügt, ist

$$\varphi = \left(P + \Delta P \frac{z}{l} \right) \frac{\ln \frac{b}{r}}{\ln \frac{b}{a}}, \quad (6)$$

die nach der Methode der Partikularlösungen gefunden wurde. Diese Funktion gilt innerhalb von $0 \leq z \leq l$. Sie trägt den wahren Verhältnissen insofern nicht Rechnung, als sie bei der Ausdehnung über dieses Intervall einen weiteren linearen Potentialabfall angibt, der in Praxis in den dicken Kupferzuleitungen (1 mm Durchmesser) nicht mehr anzunehmen ist. Man könnte ja für $z > l$ annähernd setzen

$$\varphi = (P + \Delta P) \frac{\ln \frac{b}{r}}{\ln \frac{b}{a}},$$

müßte aber dann bei $z = l$ eine nicht differenzierbare Stelle zulassen. Wir beschränken uns deshalb auf die Betrachtung des Raumes zwischen $z = 0$ und $z = l$ und werden uns an Gleichung (6) halten.

Aus (6) erhalten wir die auf ein Elektron wirkenden Komponenten der elektrischen Kraft durch partielle Differentiation

$$\left. \begin{aligned} E_r &= -e \frac{\partial \varphi}{\partial r} = e \frac{P + \Delta P \frac{z}{l}}{\ln \frac{b}{a}} \cdot \frac{1}{r}, \\ E_\vartheta &= -e \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = 0, \\ E_z &= -e \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -e \frac{\Delta P}{l} \frac{\ln \frac{b}{r}}{\ln \frac{b}{a}}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Wir wenden uns nunmehr zur Berechnung der magnetischen Kraftkomponenten und wollen auch hier das Störungsfeld des Glühstromes berücksichtigen. Die Kraft, die von dem äußeren Magnetfelde \mathfrak{H} (das in Richtung der positiven z -Achse durch ein Solenoid hervorgerufen werde) auf ein sich mit der Geschwindigkeit \mathfrak{B} bewegendes Elektron ausgeübt wird, ist bekanntlich $\mathfrak{K} = e[\mathfrak{H}, \mathfrak{B}]$, wo e positiv zu rechnen ist. Ihr absoluter Betrag ist $e \cdot V \cdot H \cdot \sin(\mathfrak{B}, \mathfrak{H})$ und ihre Richtung fällt in eine zum Draht senkrechte Ebene. Es ist also ihre z -Komponente

$$K_z = 0. \quad (8a)$$

Nenne ich v die zum Draht senkrechte Komponente der Geschwindigkeit V , so ist $\sin(\mathfrak{B}, \mathfrak{H}) = \frac{v}{V}$. Damit erhalte ich für die Kraft $K = e \cdot H \cdot v$. Davon fällt in Richtung r

$$\left. \begin{aligned} K_r &= -e H v \cdot \cos(\mathfrak{K}, r) = -e H v \cdot \sin(v, r), \\ K_r &= -e H \cdot r \dot{\vartheta}. \end{aligned} \right\} \quad (8b)$$

Senkrecht zur Richtung r ergibt sich

$$K_\vartheta = e \cdot H \cdot v \cdot \sin(\mathfrak{K}, r) = e \cdot H \cdot v \cdot \frac{\dot{r}}{v} = e \cdot H \cdot \dot{r}. \quad (8c)$$

Es besteht nun ferner noch ein zweites, allerdings wenig erwünschtes Magnetfeld, welches von dem Heizstrom im Glühdraht herrührt. Sein absoluter Betrag an der Stelle r ist

$$H_g = \frac{2i}{10r},$$

wo i die Heizstromstärke in Ampere bedeutet; seine Richtung ist immer senkrecht zum Radiusvektor r . Der absolute Betrag K' der

Kraft, die durch dieses Magnetfeld auf ein mit der Geschwindigkeit \mathfrak{B} bewegtes Elektron ausgeübt wird, ist somit $K' = e V H_g \sin(\mathfrak{B} \mathfrak{H}_g)$. Da \mathfrak{R}' immer senkrecht auf \mathfrak{H}_g steht, dieses aber immer senkrecht r ist, so fällt \mathfrak{R}' ganz in die (rz) -Ebene und hat in Richtung ϑ keine Komponente; also

$$K_{\vartheta}' = 0. \quad (9a)$$

Da ferner

$$\sin(\mathfrak{B} \mathfrak{H}_g) = \frac{\sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2}}{V},$$

so ergibt sich für K'

$$K' = e \cdot H_g \cdot \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2}.$$

Also wird die radiale Komponente von K'

$$\left. \begin{aligned} K_r' &= e \cdot H_g \cdot \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2} \cdot \cos(\mathfrak{R}', r) = e \cdot H_g \cdot \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2} \frac{\dot{z}}{\sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2}}, \\ K_r' &= e \cdot H_g \cdot \dot{z}. \end{aligned} \right\} \quad (9b)$$

Entsprechend bestimmt sich die z -Komponente von K'

$$\left. \begin{aligned} K_z' &= -e \cdot H_g \cdot \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2} \cdot \sin(\mathfrak{R}', r) = -e \cdot H_g \cdot \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2} \frac{\dot{r}}{\sqrt{\dot{r}^2 + \dot{z}^2}}, \\ K_z' &= -e \cdot H_g \cdot \dot{r}. \end{aligned} \right\} \quad (9c)$$

2. Die Differentialgleichungen der Bewegung und ihre Integration. Mit den nunmehr bekannten Kraftkomponenten kann man die Bewegungsgleichungen in Zylinderkoordinaten schreiben, wenn $b = 1$ gesetzt wird:

$$\ddot{r} - r \dot{\vartheta}^2 = \frac{e}{m} \frac{P + \Delta P \frac{z}{l}}{\ln \frac{1}{a}} \cdot \frac{1}{r} - \frac{e}{m} \cdot H \cdot r \dot{\vartheta} + \kappa \frac{\dot{z}}{r}, \quad (10a)$$

$$2 \dot{r} \dot{\vartheta} + r \ddot{\vartheta} = \frac{e}{m} H \cdot \dot{r}, \quad (10b)$$

$$\ddot{z} = -\frac{e}{m} \frac{\Delta P \cdot \ln \frac{1}{r}}{l \cdot \ln \frac{1}{a}} - \kappa \frac{\dot{r}}{r}, \quad (10c)$$

wo $\frac{e}{m} \frac{2i}{10} = \kappa$ gesetzt ist.

Um eine erste Integration dieser Gleichungen zu ermöglichen, multiplizieren wir sie der Reihe nach mit \dot{r} , $r \dot{\vartheta}$, \dot{z} und addieren sie. Die linke Seite ist dann das vollständige Differential von $\frac{V^2}{2}$, wo V die Bahngeschwindigkeit des Elektrons ist; auf der rechten Seite

hoben sich die „magnetischen“ Glieder heraus und wir erhalten, zusammengefaßt:

$$\frac{dV^2}{2} = \frac{e}{m} \frac{P}{\ln \frac{1}{a}} \cdot \frac{dr}{r} + \frac{e}{m} \frac{\Delta P}{l \ln \frac{1}{a}} \cdot d(z \cdot \ln r).$$

Die Gleichung läßt sich gliedweise integrieren. Mit Einführung der Anfangsbedingungen (für $r = a$ soll $V = V_0$, $z = z_0$ sein) ergibt sich

$$V^2 = 2 \frac{e}{m} P \frac{\ln \frac{r}{a}}{\ln \frac{1}{a}} + 2 \frac{e}{m} \frac{\Delta P}{l} \frac{z \ln r - z_0 \ln a}{\ln \frac{1}{a}} + V_0^2. \quad (11)$$

Die zweite der Gleichungen (10) läßt sich gesondert integrieren und ergibt

$$\dot{\vartheta} = \frac{a^2}{r^2} \dot{\vartheta}_0 + \frac{e}{2m} H \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right), \quad (12)$$

wo die Integrationskonstante schon den Anfangsbedingungen (für $r = a$ soll $\dot{\vartheta} = \dot{\vartheta}_0$ sein) entspricht.

Die dritte der Gleichungen (10) läßt dagegen keine gesonderte Integration zu.

Wir können nunmehr die Geschwindigkeit V_1 berechnen, die ein Elektron beim Passieren des Schlitzes hat, wenn es mit der Anfangsgeschwindigkeit V_0 in der Höhe z_0 ausgeht. Es ist nämlich für $r = 1$

$$V_1^2 = 2 \frac{e}{m} \left(P + \Delta P \frac{z_0}{l} \right) + V_0^2. \quad (13)$$

Diese Geschwindigkeit behält das Elektron in dem Raume zwischen den Zylindern, wo kein elektrisches Feld herrscht, bei. In diesem Raume bleibt ferner Gleichung (12) erhalten und die dritte der Gleichungen (10) vereinfacht sich daselbst zu $\ddot{z} = -\kappa \frac{\dot{r}}{r}$, was integriert ergibt

$$\dot{z} = -\kappa \cdot \ln r + (\dot{z})_{r=1}.$$

Wir werden aber in dem betrachteten Raume das Magnetfeld des Heizstromes gegen das äußere Magnetfeld ganz vernachlässigen können und schreiben daher für die letzte Gleichung

$$\dot{z} = (\dot{z})_1 = \text{const}, \quad (14)$$

wo $(\dot{z})_1$ die noch unbekannte z -Komponente der Geschwindigkeit beim Passieren des ersten Schlitzes ist.

Es bleibt nun noch eine Integration in dem Raume zwischen den Zylindern zu erledigen, um aus dem Verdrehungswinkel der

beiden Schlitze die Anfangsgeschwindigkeit berechnen zu können. Wir schreiben zu diesem Zwecke Gleichung (13), unter Berücksichtigung von Gleichung (14), in der Form

$$\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 = \dot{r}_1^2 + r_1^2 \dot{\vartheta}_1^2 = c,$$

wo

$$c = V_1^2 - \dot{z}_1^2 \quad (14a)$$

ist.

Diese Gleichung lösen wir nach \dot{r}^2 auf und setzen für $\dot{\vartheta}$ den Wert aus Gleichung (12) ein. Mit der Vernachlässigung von $\frac{a^2}{r^2}$ gegen 1 ergibt sich dann

$$\dot{r}^2 = c - \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 r^2 - a^2 \dot{\vartheta}_0 \cdot \frac{e}{m} H.$$

Auch das Glied $a^2 \dot{\vartheta}_0 \frac{e}{m} H$ ist bei hinreichend kleinem H und a zu vernachlässigen. Denn mit dem benutzten $a = \frac{0,03}{2} \text{ cm}$ wäre $a^2 \dot{\vartheta}_0 \cdot \frac{e}{m} H$, im ungünstigsten Falle bei $a \dot{\vartheta}_0 = v_0$, also ganz streifen-dem Austritt, mit v_0^2 zu vergleichen, oder $a \frac{e}{m} H$ mit v_0 , oder $0,027 \cdot 10^7 \cdot H$ mit v_0 . Bei Berücksichtigung der ganz extremen Annahme (streifender Austritt) und der Größe von v_0 ($2 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$) ist es daher wohl erlaubt, $a^2 \dot{\vartheta}_0 \frac{e}{m} H \ll v_0^2$ zu betrachten, so daß schließlich gilt

$$\dot{r}^2 = c - \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \cdot r^2. \quad (15)$$

Da für $r = 1 \text{ cm}$ unbedenklich auch

$$a(a \dot{\vartheta}_0) \ll \frac{e}{2m} H; \quad 1,5 \cdot 10^5 \ll 0,8 \cdot 10^7 \cdot H$$

gesetzt werden kann, so wird aus Gleichung (12)

$$\dot{\vartheta} = \frac{e}{2m} H.$$

Hieraus folgt, zusammen mit Gleichung (15):

$$\frac{e}{2m} H \frac{dr}{\sqrt{c - \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 r^2}} = d\vartheta.$$

Indem ich diesen Ausdruck von $r = 1 \text{ cm}$ bis $r = 2 \text{ cm}$ integriere, erhalte ich rechts den „Verdrehungswinkel“ der Schlitze, φ , während sich links ein arcsin ergibt, dessen Argument die Kon-

stante c enthält, die durch Gleichung (14 a), (14), (13) mit der Anfangsgeschwindigkeit verknüpft ist:

$$\arcsin \frac{\frac{e}{2m} H \cdot r}{\sqrt{c}} \bigg|_{r=1 \text{ cm}}^{r=2 \text{ cm}} = \varphi.$$

Aus der Gleichung ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$\frac{\sqrt{c}}{\frac{e}{2m} H} = \frac{\sqrt{5 \mp 4 \cos \varphi}}{\sin \varphi}.$$

Da die Wurzel im Zähler rechts den Abstand der beiden Schlitzes bedeutet, wie man aus elementaren geometrischen Überlegungen folgern kann, so ist unter der Wurzel das Minuszeichen zu wählen. — Somit ist die gewünschte Beziehung zwischen c und φ gefunden. Führe ich für c wieder seinen Wert (14 a) in Verbindung mit (13) ein, so ergibt sich, nach V_0^2 aufgelöst:

$$V_0^2 = \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \frac{5 - 4 \cos \varphi}{\sin^2 \varphi} - 2 \frac{e}{m} \left(P + \mathcal{A} P \frac{z_0}{l} \right) + z_1^2. \quad (16)$$

Hierdurch ist V_0 als Funktion von φ und z_0 bestimmt, wobei allerdings z_1 eine noch unbekannte Funktion von z_0 , \dot{z}_0 ist.

Um über z_1 nähere Angaben machen zu können, untersuchen wir die Gleichung (10 c). Der Einfluß auf die Beschleunigung in Richtung z wird dort durch zwei Glieder dargestellt, von denen das erste, selbst im ungünstigsten Falle, klein gegen das zweite ist. Da nämlich $\kappa = \frac{e}{m} \frac{2i}{10}$, also bei einem Heizstrom von 2,5 Amp. $\kappa = \frac{e}{2m}$ ist, so würde

$$\ddot{z} = -\frac{e}{2m} \left[2 \frac{\mathcal{A} P}{l} \cdot 10^8 \frac{\ln \frac{1}{r}}{\ln \frac{1}{a}} + \frac{\dot{r}}{r} \right], \quad (\mathcal{A} P \text{ in Volt}).$$

Das erste Glied in der Klammer ist bei einem Spannungsabfall von 1 Volt und bei $l = 2 \text{ cm}$:

$$10^8 \frac{\ln \frac{1}{r}}{\ln \frac{1}{a}}.$$

1) Hier und auch in allen folgenden Gleichungen, in denen benannte Zahlen vorkommen, ist ihre Dimension (immer CGS) der Einfachheit halber fortgelassen.

Dieses Glied ist für r nahe gleich 1 sicher klein gegen $\frac{\dot{r}}{r}$.

Beim anderen Extrem, $r = a$, würde, auch selbst bei kleinen Anfangsgeschwindigkeiten, das erste Glied der Klammer gegen das zweite zu vernachlässigen sein. Wir schreiben daher:

$$\ddot{z} = -\kappa \frac{\dot{r}}{r},$$

was integriert ergibt

$$\dot{z} = -\kappa \ln \frac{r}{a} + \dot{z}_0, \quad (17)$$

also wird

$$\dot{z}_1 = -\kappa \ln \frac{1}{a} + \dot{z}_0.$$

Da $\ln \frac{1}{a} = \ln \frac{1}{0,015} = 4,2$, $\kappa = 0,89 \cdot 10^7$, so wird

$$\dot{z}_1 = -3,7 \cdot 10^7 + \dot{z}_0.$$

Führen wir diesen Wert von \dot{z}_1 in (16) ein, und schreiben wir v_0 für die Komponente der Anfangsgeschwindigkeit senkrecht zur Richtung der Drahtachse, so erhalten wir:

$$v_0^2 = \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \frac{5}{\sin^2 \varphi} - 2 \frac{e}{m} \left(P + \Delta P \frac{z_0}{l} \right) + 14 \cdot 10^{14} + 7,4 \cdot 10^7 \cdot \dot{z}_0.$$

Hier ist für das letzte Glied das negative Vorzeichen zu nehmen, wenn der Glühstrom in Richtung $+z$, das positive, wenn er entgegengesetzt fließt. Wir werden also bei verschiedenen Glühstromrichtungen eine Verschiebung der erhaltenen Kurven erwarten können, die einer Anfangsgeschwindigkeit von rund $10 \cdot 10^7$ cm/sec entspricht. Indem wir ferner das Glied $14 \cdot 10^{14}$ mit in die „Voltklammer“ hineinnehmen, ΔP in Volt rechnen (und gleich 1 Volt setzen) und für z_0 in erster Näherung $\frac{l}{2}$ einführen, was deshalb erlaubt ist, weil die Mitte des Drahtes als heißeste Stelle am stärksten emittiert, erhalten wir für v_0^2 :

$$v_0^2 = \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \frac{5}{\sin^2 \varphi} - 2 \frac{e}{m} (P + 0,1) \mp 7,4 \cdot 10^7 \cdot \dot{z}_0. \quad (18)$$

Genauer würde, wenn i die Heizstromstärke in Ampere bedeutet,

$$v_0^2 = \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \frac{5}{\sin^2 \varphi} - 2 \frac{e}{m} (P + 0,5 - 0,062 \cdot i^2) \mp 1,7 \frac{e}{m} \cdot \dot{z}_0 \cdot i. \quad (18a)$$

Dieses ist die gesuchte Beziehung zwischen der Anfangsgeschwindigkeitskomponente senkrecht zur Drahtachse, dem Drehwinkel, dem äußeren Magnetfeld H und der zwischen der Eintrittsstelle des Glühstromes und dem ersten Zylinder angelegten Potentialdifferenz P .

Sie ergibt sich bei fünf Vernachlässigungen, die hier noch einmal zusammengefaßt werden sollen:

1. $(H_g)_{r>1} \ll H$, 4. $a(a\dot{\vartheta}_0) \ll \frac{e}{2m} H$,
2. $\left(\frac{a}{r}\right)^2 \ll 1$, 5. $10^8 \ll \left(\frac{\dot{r}}{r}\right)_{r \text{ nahe } = a}$.
3. $a^2 \dot{\vartheta}_0 \frac{e}{m} H \ll v_0^2$,

3. Berechnung des Elektronenstromes durch beide Schlitze unter Zugrundelegung Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung. Bedeutet N die Gesamtzahl der Elektronen zur Zeit t pro Kubikzentimeter, so verläßt in einer Sekunde die Flächeneinheit mit einer zur Fläche senkrechten Geschwindigkeitskomponente, die zwischen u und $u + du$ liegt, die Anzahl

$$N' = N \left(\frac{km}{\pi} \right)^{1/2} u e^{-km u^2} du, \quad (19)$$

wo $k = \frac{1}{2RT}$, $R = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}$

ist, woraus für die Gesamtzahl der die Flächeneinheit in einer Sekunde verlassenden Elektronen folgt

$$n = N \left(\frac{km}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty u \cdot e^{-km u^2} du = \frac{N}{2(\pi km)^{1/2}}. \quad (20)$$

Setze ich den sich aus (20) ergebenden Wert für N in (19) ein, so erhalte ich

$$N' = 2km n u e^{-km u^2} du. \quad (21)$$

Ferner ergibt sich für die Zahl der Elektronen, für die die Geschwindigkeitskomponenten in der Ebene der emittierenden Fläche zwischen v und $v + dv$ liegen, der Wert

$$\left(\frac{km}{\pi} \right)^{1/2} n e^{-km v^2} dv. \quad (22)$$

Bezeichnet nun v_0 die senkrecht zur Achse des Drahtes (Richtung z) liegende Komponente der Austrittsgeschwindigkeit, z_0 die in Richtung der z -Achse fallende, ist ferner α der Winkel zwischen v_0 und der Normalen zur zylindrischen Drahtoberfläche an der Austrittsstelle, so ergibt sich als Zahl der Elektronen, die in einem Winkelbereich von α bis $\alpha + d\alpha$ emittiert werden mit einer Geschwindigkeitskomponente, die zwischen v_0 und $v_0 + dv_0$ liegt, der Wert

$$n v_0 \cos \alpha \cdot 2km e^{-km(v_0 \cos \alpha)^2} \cdot \left(\frac{km}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-km(v_0 \sin \alpha)^2} \cdot v_0 \cdot dv_0 \cdot d\alpha,$$

wofür ich auch schreiben kann

$$2n \left(\frac{k^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-kmv_0^2} \cdot v_0^2 \cdot \cos \alpha \cdot dv_0 \cdot d\alpha. \quad (23)$$

Bezeichne ich nun wie oben den Glühdrahtradius mit a , so verläßt das Zylinderelement des Drahtes, $2\pi a \cdot dz$, in Richtung $d\alpha$ mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen v_0 und $v_0 + dv_0$ die Anzahl

$$2n \left(\frac{k^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 e^{-kmv_0^2} \cdot \cos \alpha \cdot dv_0 \cdot 2\pi a \cdot dz \cdot d\alpha. \quad (24)$$

Um ferner die Gesamtzahl der vom Element $2\pi a \cdot dz$ emittierten Elektronen zu erhalten, mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen v_0 und $v_0 + dv_0$, ist (24) über α von $+\frac{\pi}{2}$ bis $-\frac{\pi}{2}$ zu integrieren. Das ergibt:

$$4n \left(\frac{k^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 e^{-kmv_0^2} \cdot dv_0 \cdot 2\pi a \cdot dz. \quad (25)$$

Der gesamte Draht emittiert also, in demselben Geschwindigkeitsintervalle, eine Zahl von Elektronen, die sich aus (25) durch Integration über z von l bis 0 ergibt. Da k proportional zu $\frac{1}{T}$ ist, wo T die Temperatur des Glühdrahtes an der Stelle z ist, die quantitative Abhängigkeit des T von z aber unbekannt ist, so muß ich nach dem ersten Mittelwertsatz der Integralrechnung verfahren und kann, indem ich unter k' einen unbekannten Mittelwert von k verstehe, der im allgemeinen für verschiedene v_0 aber verschieden ist, für das Integral über z von (25) setzen:

$$8\pi a l n \left(\frac{k'^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 e^{-k'mv_0^2} \cdot dv_0. \quad (26)$$

Der Glühdraht ist nun umgeben von einem konzentrischen Zylinder vom Radius b , der einen zum Glühdraht parallelen Schlitz von der Weite $\Delta\varphi$ hat. Durch diesen Schlitz gelangt nun der $\frac{2\pi}{\Delta\varphi}$ -te Teil von (26), also

$$4\pi a l \cdot \Delta\varphi \cdot \left(\frac{k'^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 e^{-k'mv_0^2} \cdot dv_0. \quad (27)$$

Dies ist also die Gesamtzahl der vom Glühdraht emittierten Elektronen pro Sekunde, die durch den Schlitz 1 gehen und deren Anfangsgeschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Richtung der Drahtachse zwischen v_0 und $v_0 + dv_0$ liegen.

Von dieser Zahl wird ein bestimmter Bruchteil (μ) durch den zweiten Schlitz gehen. Mit der Annahme, daß bis zu den benutzten Drehwinkeln von 20° dieser Bruchteil vom Drehwinkel φ unabhängig ist, ergibt sich schließlich für die Zahl der durch Schlitz 2 gehenden Elektronen:

$$N_{v_0} = 4 \mu n a \cdot \Delta \varphi \cdot l \cdot \left(\frac{k'^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 \cdot e^{-k' m v_0^2} \cdot dv_0. \quad (28)$$

Die Zahl der insgesamt zum ersten Zylinder gelangenden Elektronen ergibt sich aus (27) durch Integration über v_0 von ∞ bis 0 und über φ von 2π bis 0:

$$N = 2 \pi a l n, \quad (29)$$

übereinstimmend mit der oben gemachten Annahme, daß n die Gesamtzahl der die Flächeneinheit in einer Sekunde verlassenden Elektronen ist.

Für das Verhältnis von $\frac{N_{v_0}}{N}$ ergibt sich aus (28) und (29)

$$\frac{N_{v_0}}{N} = 2 \mu \cdot \Delta \varphi \left(\frac{k'^3 m^3}{\pi^3} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 e^{-k' m v_0^2} dv_0, \quad (30)$$

wo das v_0 aus (18) als Funktion von φ , H , P zu entnehmen ist.

Das in (28), (30) unbekannte dv_0 wird durch Differentiation von (18) nach φ gewonnen. Somit wird aus (28) und (30), wenn ich statt der Elektronenzahl die Stromstärke des zur Auffangeplatte gelangenden Stromes einführe,

$$J_\varphi = e \cdot N_{v_0},$$

und entsprechend

$$J = e N,$$

$$\left. \begin{aligned} J_\varphi &= 4 \mu n e \cdot a \cdot (\Delta \varphi)^2 \cdot l \left(\frac{k'^3 m^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 \cdot \frac{dv_0}{d\varphi} \cdot e^{-k' m v_0^2}, \\ \frac{J_\varphi}{J} &= 2 \mu (\Delta \varphi)^2 \cdot \left(\frac{k'^3 m^3}{\pi^3} \right)^{1/2} \cdot v_0^2 \cdot \frac{dv_0}{d\varphi} \cdot e^{-k' m v_0^2}, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

wo v_0 durch (18) und $\frac{dv_0}{d\varphi}$ durch

$$\frac{dv_0}{d\varphi} = \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \frac{5 \cos \varphi - 2 (1 + \cos^2 \varphi)}{v_0 \sin^3 \varphi} \quad (32)$$

zu ersetzen ist.

4. Maxima des Stromes zur Auffangeplatte. Wir fragen uns nun nach der Lage der Maxima der zur Auffangeplatte gelangenden Ströme. Halten wir zunächst H und P konstant, und be-

trachten wir v_0 als eine Funktion von φ allein, so würde, wenn wir (31) zur Abkürzung schreiben

$$J_\varphi = A \cdot v_0^2 \frac{d v_0}{d \varphi} e^{-k'm v_0^2},$$

$$\frac{d J_\varphi}{d \varphi} = \frac{d J_\varphi}{d v_0} \cdot \frac{d v_0}{d \varphi} = 0 = 2 v_0 \cdot \left(\frac{d v_0}{d \varphi} \right)^2 - 2 k' m v_0^3 \left(\frac{d v_0}{d \varphi} \right)^2 + v_0^2 \frac{d^2 v_0}{d \varphi^2} \quad (33)$$

zu setzen sein.

Der sich aus (33) ergebende Wert für φ ist zu kompliziert, um ihn praktisch verwerten zu können. Wir können jedoch mit der Annahme

$$\frac{d^2 v_0}{d \varphi^2} = 0 \quad (34)$$

zu einem sehr einfachen Werte von φ bzw. v_0 gelangen, nämlich

$$v_0^2 = \frac{1}{k' m}. \quad (35)$$

Leider war es nicht möglich, die Bedingung (34) experimentell genau herzustellen. Z. B. wäre bei 50 Volt, $H = 16$ Gauß, der bei Voraussetzung von (34) erlaubte Bereich von $\frac{v_0}{10^7}$:

$$15 < \frac{v_0}{10^7} < 30.$$

Um das Maximum des Stromes zur Auffangeplatte in diesem Bereich von v_0 zu bringen, müßte die Temperatur des Drahtes die experimentell erreichbare Höchstgrenze ganz enorm übersteigen. — Wir werden bei der Deutung der experimentellen Kurven dieser Art auf diese Schwierigkeit zurückkommen.

Wir betrachten sodann den zur Auffangeplatte kommenden Strom als Funktion der Potentialdifferenz P zwischen Draht und Zylinder 1 allein, und halten deshalb φ und H konstant. An Stelle von (31) und (32) schreiben wir zur Abkürzung

$$J_P = A \cdot v_0 \cdot e^{-k'm v_0^2},$$

wo A eine Funktion von φ und H ist. Indem wir Gleichung (18) zur Abkürzung schreiben

$$v_0^2 = \mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P},$$

ergibt sich

$$\frac{\partial J_P}{\partial P} = 0 = - \frac{1}{2 \sqrt{\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P}}} + k' m \sqrt{\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P}},$$

oder

$$\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P} = v_0^2 = \frac{1}{2 k' m}. \quad (36)$$

Schließlich kann ich den Strom durch beide Schlitze auch als Funktion des Magnetfeldes allein betrachten, wobei also Potentialdifferenz und Verdrehungswinkel konstant zu halten sind. Wie oben erhalten wir aus (31) mit Berücksichtigung von (32)

$$J_H = A \cdot \mathfrak{H}^2 \sqrt{\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P}} \cdot e^{-k'm(\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P})},$$

wo A eine Funktion von φ allein ist. Wir erhalten hier

$$\frac{\partial J_H}{\partial H} = 0 = \sqrt{\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P}} + \frac{\mathfrak{H}^2}{\sqrt{\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P}}} - k'm \mathfrak{H}^2 \sqrt{\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{P}}.$$

Diese Gleichung gibt, nach \mathfrak{H}^2 aufgelöst,

$$\mathfrak{H}^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{2}{k'm} + \mathfrak{P} \pm \sqrt{\left(\frac{2}{k'm} \right)^2 + \mathfrak{P}^2} \right].$$

Da $\left(\frac{2}{k'm} \right)^2 \ll \mathfrak{P}^2$, gilt angenähert

$$\mathfrak{H}^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{2}{k'm} + \mathfrak{P} \pm \mathfrak{P} \right].$$

Somit

$$\mathfrak{H}_1^2 = \mathfrak{P} + \frac{1}{k'm}$$

und damit

$$v_{01}^2 = \frac{1}{k'm},$$

und

$$\mathfrak{H}_2^2 = \frac{1}{k'm}$$

und damit

$$v_{02}^2 = \frac{1}{k'm} - \mathfrak{P}.$$

Die Werte mit dem Index 2 entbehren hier der physikalischen Bedeutung, da v_{02}^2 negativ wird! Es bleibt also als Abszisse des maximalen Stromes:

$$v_0^2 = \frac{1}{k'm}. \quad (37)$$

IV. Die Versuchsanordnung.

Der Apparat war im wesentlichen den von Hüttemann¹⁾ benutzten „Drehzylindern“ ähnlich. Er bestand aus zwei koaxialen Messingzylindern von den Radien 1 und 2 cm und der Länge von 5 cm, die je einen Schlitz von 0,2 bzw. 0,4 mm Breite und 48 mm Länge hatten. Außerhalb des zweiten Zylinders, dem zweiten Schlitze

¹⁾ W. Hüttemann, Über die Emission von Elektronen und positiven Ionen aus glühenden Drähten. Berl. Diss. Ann. d. Phys. 52, 816, 1917.

gegenüber, befand sich eine Auffangeplatte von 4 mm Breite und 50 mm Länge, deren Oberfläche mit der Feile aufgeraut war. Sie bestand ebenfalls aus Messing und war zum Schutze mit einem Messingmantel umgeben, der an dem äußeren Zylinder befestigt war, und an dessen Enden die Auffangeplatte durch kleine Stückchen Marquardt-Rohr isoliert gehalten wurde. Damit der innere Zylinder möglichst leicht in dem festen äußeren verdrehbar war, wurden an seinen Enden röhrenförmige Ansätze angebracht, die aus dem äußeren Zylinder herausragten und dort auf je zwei Messinglaufrollen lagerten. Um den einen Ansatz war ein dünner Kupferdraht mehrfach herumgewickelt, der dann über eine Rolle hinweg in das Ansatzrohr zur Pumpe führte und dort an einem Eisenkern befestigt war. Der andere Ansatz des inneren Zylinders stand über eine Spiralfeder aus Messingdraht mit dem äußeren festen Zylinder in Verbindung. Durch diese Einrichtung konnte der innere Zylinder in dem äußeren gedreht werden, indem man den Eisenkern mittels eines Magnets bewegte.

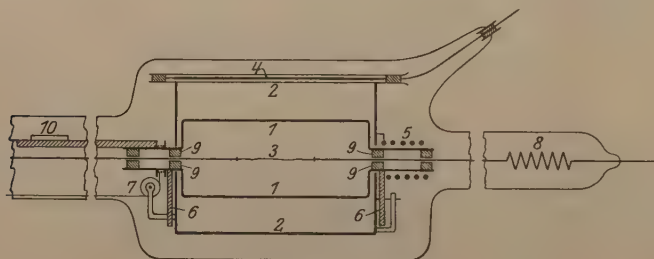


Fig. 1.

Die Spiralfeder hatte dabei den Zweck, die bei der Zurückbewegung nötige Zugkraft zu leisten. Das Ansatzrohr zur Pumpe, in welchem sich der Eisenkern befand, war schräg nach unten geneigt und das Gewicht des Kernes so gewählt, daß er sich in jeder Stellung, gehalten durch die Zugkraft der Feder, gerade im Gleichgewicht befand. Eine Aluminiumstange war starr mit dem inneren Zylinder verbunden und trug an ihrem Ende einen Spiegel, aus dessen Stellung mittels einer Nernstlampe und Kreisskale (90 cm Länge) der Verdrehungswinkel φ bestimmt wurde. Diese Anbringung des Spiegels war nötig, weil um den ganzen Apparat ein Solenoid gelegt wurde, aus dem der Spiegel herausragen mußte. — Die beiden röhrenförmigen Ansätze des inneren Zylinders waren durch Schieferstücke verschlossen, die in der Achse Durchbohrungen hatten, durch welche die 1 mm dicken Kupferzuleitungen für den Glühstrom hindurchgingen. Eine der Zuleitungen war außerhalb der Zylinder durch eine Spiralfeder

aus Stahl unterbrochen, die den Glühdraht immer straff gespannt hielt. Um ihre Erwärmung durch den Heizstrom und um störende Magnetfelder zu vermeiden, wurde ein Nebenschluß aus Kupferlitze angebracht. — Der Glühdraht selbst war ein 20 mm langer und 0,15 mm dicker Platindraht. Dieser wurde vor dem Überziehen mit Oxyd geglüht und dann mit einer Schicht BaO, in Alkohol angerührt, bedeckt und wieder geglüht. Hierbei zerfließt das BaO zu einer grünlichen Schmelze, die den ganzen Draht gleichmäßig überzieht. Sodann wurden mehrere Schichten einer mit Wasser angerührten Mischung von CaO, BaO, SrO auf den Draht eingebrannt und der Glühdraht mit seinen Zuführungen in den Apparat eingeführt. Unmittelbar nachher wurden die Zuführungen in die Glasröhre, in der sich der ganze Apparat befand, eingeschmolzen und mit dem Evakuieren begonnen. Die Glasröhre war über eine Kühlkugel und einen Quecksilberabschluß mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe (System Volmer) verbunden. Dicht unterhalb der Kühlkugel war das Mac-Leod-Manometer angeschmolzen. — Der Draht wurde durch eine Akkumulatorenbatterie geheizt. Die Stromeintrittsstelle konnte durch eine Potentiometerschaltung auf negative Potentiale gebracht werden. Der äußere Zylinder, der mit dem inneren in leitender Verbindung stand, wurde über ein Milliamperemeter, die Auffangeplatte über ein Spiegelgalvanometer (Empf. 10^{-7}) von 1000 Ohm innerem Widerstande geerdet. Um die Röhre wurde coaxial zum Draht ein Solenoid gelegt, das einen Durchmesser von 9 cm, eine Länge von 20,5 cm und insgesamt 132 Windungen hatte. Die Feldstärke, welche einen Strom von i Ampere in seinem Inneren erregt, wurde nach der Formel berechnet

$$H = \frac{4\pi i}{10} \frac{132}{\sqrt{20,5^2 + 9^2}} = 7,40 i \text{ (Gauß).}$$

V. Die Messungen.

Die Messungen wurden alle im äußersten Vakuum (Druck am Mac-Leod nicht mehr ablesbar) und bei ständiger Kohlensäureätherkühlung angestellt, während die Pumpe dauernd lief. Der Druck war so gering, daß bei glühendem Drahte innerhalb der Messingzylinder, in welche man durch ein Loch hineinsehen konnte, selbst bei Potentialdifferenzen von 220 Volt eine Glimmentladung nicht mehr auftrat. Dieser Entgasungszustand wurde erst nach vielen Glühstunden und nach Erhitzung der Messingzylinder durch Elektronenbombardement erzielt.

Voruntersuchung. In einer Voruntersuchung wurde zunächst der Einfluß des Heizstrommagnetfeldes und der Raumladung auf den Strom zur Auffangeplatte festgestellt.

Der Einfluß des Heizstromfeldes zeigte sich zuerst bei der „Null-einstellung“ (Gegenüberstellung) der beiden Schlitze (Fig. 2). Diese Messung wurde ganz ohne äußeres Magnetfeld bei einer Potentialdifferenz von 53 Volt gemacht. Der innere Zylinder und mit ihm der erste Schlitz wurde bei dieser Beobachtung langsam gedreht und dabei die Galvanometeraussschläge aufgezeichnet, die der Strom zur Auffangeplatte hervorrief. Die Abszissen in Fig. 2 sind die an der Kreisskala abgelesenen Zentimeter, wo $1 \text{ cm} = 2,0^\circ$ ist. Der Einfluß der Richtung des Glühstromes äußert sich deutlich in der Verschiebung, die die Kurven gegeneinander zeigen. Da der Einfluß des Spannungsabfalles bei dieser Versuchsanordnung nicht in Frage kommen kann, so rührt dieser Effekt zweifellos von dem Magnetfelde her, welches der Glühstrom um sich erzeugt. Wir werden bei allen späteren Beobachtungen als Nullstellung von φ je nach der Richtung des Heizstromes die sich aus Fig. 2 ergebenden Abszissen der beiden

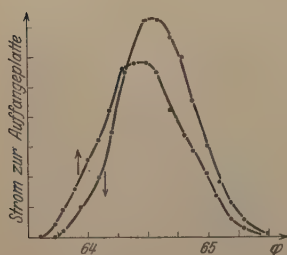


Fig. 2.

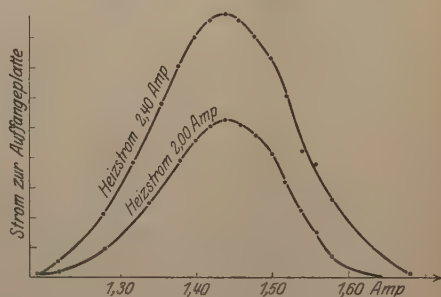


Fig. 3.

Maxima benutzen (64,40 bzw. 64,55 cm) und damit diesen Effekt ganz eliminieren, so daß wir zur Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit in Gleichung (18), (18a) das letzte Glied ganz fortlassen können. Wir schreiben dann statt (18a)

$$v_0^2 = \left(\frac{e}{2m} H \right)^2 \frac{5 - 4 \cos \varphi}{\sin^2 \varphi} - 2 \frac{e}{m} (P + 0,5 - 0,062 i^2), \quad (38)$$

wo P die zwischen Eintrittsstelle des Glühstromes und dem ersten Zylinder angelegte Potentialdifferenz ist.

Sodann wurde der Einfluß der Heizstromstärke untersucht. Bei einem festen φ (Ablesung an Kreisskala 69,7) und $P = 80$ Volt wurde der zur Auffangeplatte gelangende Strom als Funktion des äußeren Magnetfeldes H bei verschiedenen Glühstromstärken beobachtet. Die Voltzahl war hierbei so gewählt, daß in beiden Fällen Sättigung erreicht war. Als Nullstellung der Schlitze wurde die der Heizstromrichtung entsprechende von 64,4 gewählt, so daß $\varphi = 5,3 \cdot 2 = 10,6^\circ$

war. Die Ordinaten der Kurve bei einem Glühstrom von 2,40 Amp. sind in Fig. 3 dabei auf den 20. Teil verkleinert. Die Maxima beider Kurven liegen genau bei 1,44 Amp. Solenoidstromstärke. Die durch eine Temperaturerhöhung bedingte Vergrößerung der häufigsten Anfangsgeschwindigkeit entzieht sich somit der Beobachtung. Die Anfangsgeschwindigkeit, welche den Maxima beider Kurven entspricht, ist $3,2 \cdot 10^7$ cm/sec.

In einer weiteren Vorversuchsreihe wurde der Raumladungseinfluß untersucht. Ich wählte dazu die Potentialdifferenz (30 Volt) so, daß bei kleinen Heizstromstärken (1,80 Amp.) vollste Sättigung erreicht war, während bei höheren Heizströmen (2,60 Amp.) deutlich Raumladung auftrat. Dann wurde der Strom zur Auffangeplatte, bei konstantem Winkel φ , als Funktion des Magnetfeldes beobachtet. Fig. 4 zeigt die erhaltenen Kurven, wo die Ordinaten der „Raumladungskurve“ bereits auf den 100. Teil reduziert sind. Die beiden Maxima liegen bei 0,845 bzw. 0,850 Amp., was für die Quadrate der zugehörigen Anfangsgeschwindigkeiten $10 \cdot 10^{14}$ bzw. $13 \cdot 10^{14}$ cm²/sec² ergeben würde. — Da oben gezeigt wurde, daß die verschiedene Heizstromstärke die Kurven nicht gegeneinander verschiebt, so ist hiermit der (allerdings nur sehr kleine) Einfluß der Raumladung erwiesen. — Wir werden uns bei der Hauptuntersuchung also auf das Gebiet der Sättigung beschränken.

Hauptuntersuchung. Die Hauptuntersuchung zerfiel nach Anzahl der verfügbaren Variablen (Drehwinkel, Potentialdifferenz, Magnetfeld) in drei Teile, indem der zur Auffangeplatte gelangende Strom als Funktion je einer der drei Variablen, bei Konstanthaltung der beiden anderen, beobachtet wurde.

Die drei Methoden sind nun nicht alle einander gleichwertig, sondern besitzen verschiedene Genauigkeitsgrade. Bei der „Schlitzverdrehungsmethode“ fällt neben der immerhin schweren praktischen Ausführbarkeit auch die durch die Spiegelablesung bedingte Ungenauigkeit (Verzerrung des Lichtstreifens beim Durchgang durch das Glas, unvollkommene Zentrierung der Skala, Abstand des Spiegels von der Drehachse) stärker ins Gewicht, besonders bei kleinem Winkel (bis 10°); sodann ist auch, wie in Abschnitt II, 4 gezeigt worden ist, die theoretische Auswertung der Kurven schwierig. — Die beiden anderen Methoden, bei denen φ konstant gehalten wird, sind dagegen bedeutend größerer Genauigkeit fähig, wie noch näher ausgeführt werden wird.

1. Wir betrachten zunächst die Kurven, die nach der Schlitzverdrehungsmethode erhalten wurden. Die Kurven (Fig. 5 und 6) sind

bei einer Heizstromstärke von 2,50 Amp., einer Potentialdifferenz von 40 Volt und bei den Solenoidströmen von 1,75 bzw. 1,035 Amp. aufgenommen. Das Maximum der Kurve Fig. 5 liegt bei $\varphi = 19,0^\circ$, was einer Anfangsgeschwindigkeit von $2,8 \cdot 10^7$ cm/sec entsprechen würde, während sich aus Kurve (Fig. 6) eine häufigste Anfangsgeschwindigkeit von $3,2 \cdot 10^7$ cm/sec ergeben würde. Diese beiden Kurven fallen indessen nicht zu beiden Seiten nach Null ab, was sich daraus erklärt, daß der benutzte Draht in seiner Mitte eine kleine Durchbiegung hatte. — Die Kurve (Fig. 7) dagegen ist mit einem

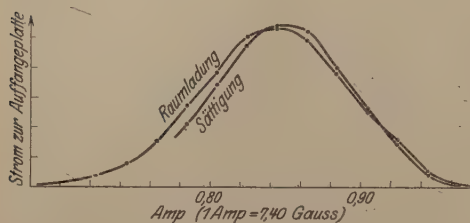


Fig. 4.

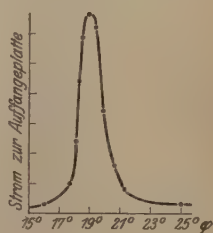


Fig. 5.

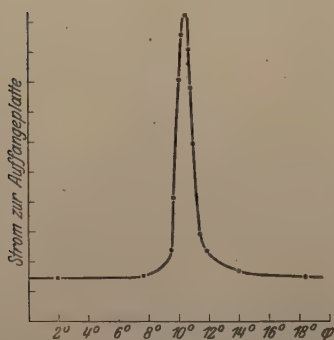


Fig. 6.

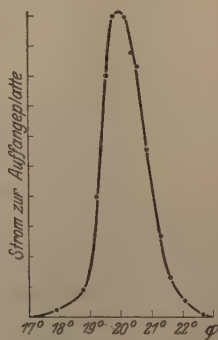


Fig. 7.

axial vollkommen symmetrisch liegenden Draht beobachtet. Ein Mittel zur Kontrolle dieser Symmetrie bot ein kleines Loch in dem äußeren Zylinder, durch welches man bei geeigneter Stellung des inneren Schlitzes den glühenden Draht sehen konnte. Dieser war hier in seiner ganzen Ausdehnung innerhalb des inneren Schlitzes zu sehen. Das Maximum des Stromes zur Auffangeplatte wurde hier bei $\varphi = 20,0^\circ$ erreicht, was eine Anfangsgeschwindigkeit von $3,5 \cdot 10^7$ cm/sec entspricht. — Wir werden indessen den aus dieser Methode errechneten Daten für die häufigsten Anfangsgeschwindigkeiten keinen entscheidenden Wert zulegen können, da diese Berechnungen unter

der Bedingung $\frac{d^2 v_0}{d\varphi^2} = 0$ (s. Abschnitt II, 4) angestellt sind, diese aber wegen der praktischen Begrenzung der Fadentemperatur experimentell nicht zu verwirklichen ist. Immerhin ergibt sich aus dieser Methode eine angenäherte Übereinstimmung mit dem nach der Theorie erwarteten Verlauf der Kurven, welche bei $T = 1000^\circ$ das Maximum¹⁾

für $v_0 = \sqrt{\frac{1}{k'm}} = \sqrt{\frac{2RT}{m}} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$ ergibt.

2. In einer zweiten Meßreihe wurde dann bei konstantem äußeren Magnetfelde und konstantem Winkel φ , der zur Auffangeplatte gelangende Strom als Funktion der Potentialdifferenz zwischen Draht und erstem Zylinder gemessen. Fig. 8 zeigt ein typisches Bild von

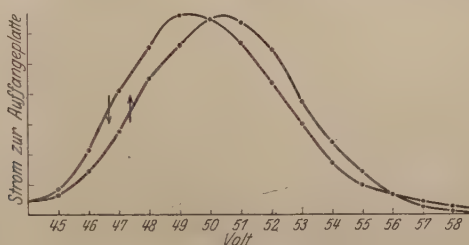


Fig. 8.

den hier beobachteten Kurven. Wie man sieht, tritt der Heizstrom-magneteffekt deutlich in Erscheinung. Um daher die zu den Maxima gehörenden Anfangsgeschwindigkeiten zu berechnen, ist die Nullstellungskorrektur der Schlitze (s. Fig. 2) in Betracht zu ziehen. Je nach der Richtung des Heizstromes (2,00 Amp.) werden wir daher der an der Skale abgelesenen Zahl (73,9 cm) einen Drehwinkel von $19,0$ bzw. $18,7^\circ$ zuzuordnen haben. Die Maxima liegen bei $49,3$ bzw. $50,5$ Volt; mit der betrachteten Nullpunktskorrektur ergeben sich hiermit die häufigsten Anfangsgeschwindigkeiten zu $1 \cdot 10^7$ bzw. $2,2 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$. — Die nach dieser Methode beobachteten Abszissen der Maximalströme sind im allgemeinen kleiner als die nach den anderen Methoden bestimmten, was in Übereinstimmung mit den Gleichungen (35), (36), (37) wäre, die für diesen Fall $v_0^2 = \frac{1}{2k'm}$

ergeben. Da $k' = \frac{1}{2RT}$ ($R = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}$, $T = 1000^\circ$,

¹⁾ k' ist gleich $\frac{1}{2RT'}$, wo T' ein unbekannter Mittelwert der Temperatur des Glühdrahtes ist, für den hier und im folgenden ein vom Höchstwerte nicht viel verschiedener Wert eingesetzt ist. In der Willkür dieses Wertes liegt natürlich eine Schwierigkeit des genauen Vergleichs von Theorie und Experiment.

$m = 9 \cdot 10^{-28}$ g), so würde der theoretische Wert der häufigsten Anfangsgeschwindigkeit hier $1,2 \cdot 10^7$ cm/sec sein, in leidlicher Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, angesichts der großen Schwierigkeit, den Drehwinkel bis auf 1 mm genau an der Kreisskala abzulesen.

3. Bei der dritten Methode wurde der Strom zur Auffangeplatte als Funktion des äußeren Magnetfeldes (bzw. des Solenoidstromes) beobachtet, während der Drehwinkel φ und die Potentialdifferenz (zwischen Glühdraht und erstem Zylinder) konstant gehalten wurde. Fig. 9 zeigt eine nach dieser Methode ausgeführte Meßreihe. Der an

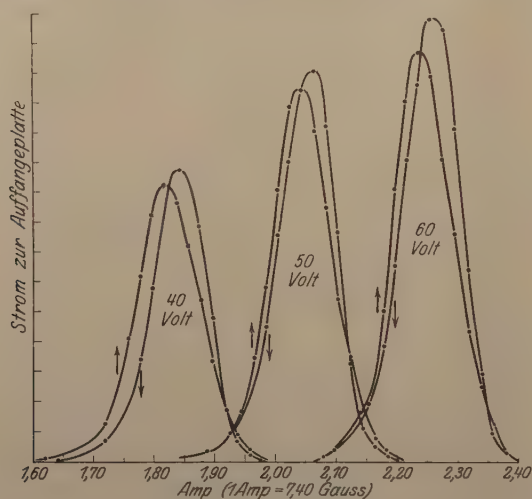


Fig. 9.

der Kreisskala abgelesene Wert für φ betrug 75,0 cm, was mit der Nullpunktskorrektur einen Drehwinkel von 20,9 bzw. 21,2° ergibt. Die drei Kurvenpaare sind bei 40,0, 50,0, 60,0 Volt beobachtet. Die beiden Kurven eines Paares sind immer bei verschiedenen Heizstromrichtungen aufgenommen. Der Heizstromeffekt tritt also auch hier, wie früher, in demselben Sinne auf. Er besteht in einer gegenseitigen Verschiebung der Kurven um 0,02 Amp. Solenoidstromstärke, gleich 0,15 Gauß. — Alle drei Kurvenpaare sind in demselben Maßstabe gezeichnet. Die Vergrößerung der Ordinaten bei zunehmender Voltzahl rührt nicht etwa von der Zunahme der Sättigung her (es ist immer bei Sättigung gemessen), sondern von der Vergrößerung des Intervalles der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen, die durch beide Schlitze gehen, mit der Vergrößerung des Magnetfeldes

oder der Voltzahl [s. Gleichung (32)]. — Mit den angeführten Konstanten ergibt sich aus (38) für die häufigsten Anfangsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Voltzahlen und Heizstromrichtungen

Volt	40	50	60
$\frac{v_0}{10^7}$ cm/sec {	1,7	3,7	5,2
	1,7	3,5	5,2

während sich aus (37) bei einer mittleren Glühtemperatur von 1200° abs.

$$\frac{v_0^2}{10^{14}} = \frac{2RT}{m \cdot 10^{14}} = 3,7 \text{ cm}^2/\text{sec}^2, \text{ also } \frac{v_0}{10^7} = 1,9 \text{ cm/sec}$$

ergibt.

Wie man sieht, zeigt sich bei höheren Voltzahlen eine Vergrößerung gegenüber dem theoretischen Werte. Von dieser Ver-

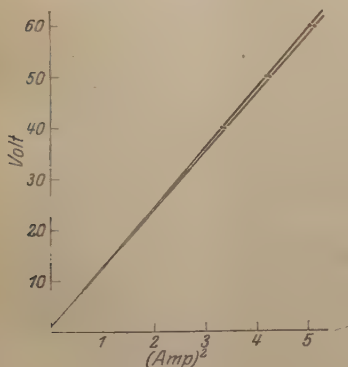


Fig. 10.

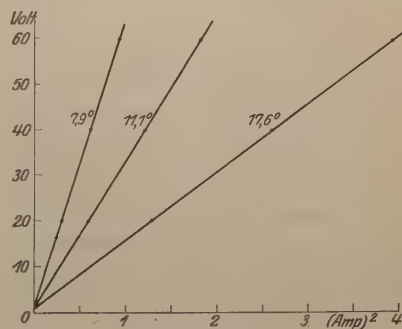


Fig. 11.

größerung gewinnt man ein deutliches Bild, wenn man die Voltzahlen als Funktionen der Quadrate der Magnetfelder aufträgt, die zu den Maximis der Kurven (Fig. 9) gehören. Aus (38) nämlich ergibt sich, wenn man voraussetzt, daß die häufigste Anfangsgeschwindigkeit nur von der Temperatur der emittierenden Quelle abhängt,

$$v_0^2 = \alpha H_1^2 - \beta P_1 = \alpha H_2^2 - \beta P_2,$$

wo α und β aus (38) zu ersiehende Konstante bzw. Funktionen von φ sind. Dies ist eine lineare Beziehung zwischen den oben genannten Größen. Sie ist in Fig. 10 gezeichnet, wo als Abszissen die Quadrate der zu den Maximis gehörigen Solenoidstromstärken, als Ordinaten die entsprechenden Voltzahlen aufgetragen sind. Die Linearität in dieser Beziehung ist recht gut erfüllt, indessen geht diese Gerade nicht genau durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern

schneidet die Ordinatenachse bei etwa 1 Volt. — Da die Vermutung bestand, daß dieses Verhalten durch einen Mangel an Symmetrie verursacht werde, wurden bei drei verschiedenen Drehwinkeln, nach der anderen Seite hin, mit entsprechend umgekehrtem Magnetfeld, die analogen Kurven aufgenommen. (Fig. 11.) Indessen zeigt sich auch hier dasselbe Bild. Man könnte diesen Tatbestand vielleicht so interpretieren: Die durch Ablesung festgestellten Verdrehungswinkel sind ungenau. Sie sind zu ersetzen durch die sich aus der Neigung der Geraden ergebenden. Statt der „angelegten“ Potentialdifferenz ist die um den Abschnitt der Geraden auf der Ordinatenachse verkleinerte Potentialdifferenz zur Berechnung von v_0 aus Gleichung (38a) zu verwenden. — Damit wäre das Bestehen einer Kontaktpotentialdifferenz zwischen Oxyd/Messinganode oder Pt/Oxyd festgelegt, das einer Bestätigung bedarf.

Um auch den vollständigen Verlauf der Kurven theoretisch auswerten zu können, müßte, wie bei Gleichung (26) dargelegt wurde, die Temperatur an jeder Stelle der Oberfläche des Drahtes bekannt sein. Unsere Gleichungen (31), die immer noch den Mittelwert k' enthalten, gelten aber nur für ein bestimmtes k' , mithin auch nur für eine bestimmte Temperatur! Nun ist aber, wie in der Voruntersuchung gezeigt wurde, der Temperatureinfluß nicht meßbar. Wir können also die erhaltenen Kurven auch in ihrer Gesamtheit als angenähertes Bild der Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten ansehen. Allerdings sind die experimentellen Kurven bedeutend breiter als die theoretischen. Diese Verbreiterung mag einmal von der Streuung des Elektronenstrahles beim Durchgang durch die Schlitze herrühren, dann aber auch durch unvollkommene Zentrierung des Drahtes bedingt sein. Wenn wir ferner bedenken, daß nicht alle von den fünf gemachten Vernachlässigungen bei der Ableitung von Gleichung (18a) in gleich guter Weise erfüllt sind, wird man die erzielte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als Beitrag zum Beweise des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes für Glühelektronen betrachten können.

Resultat.

I. Es wird die Bewegung von Elektronen zwischen einem Glühdraht und einer coaxialen zylindrischen Anode unter dem Einflusse einer beschleunigenden Potentialdifferenz und eines achsenparallelen homogenen Magnetfeldes untersucht, wobei die elektrischen und magnetischen Störungsfelder des Heizstromes berücksichtigt werden.

II. Bei Annahme des Maxwellschen Verteilungsgesetzes für die Austrittsgeschwindigkeiten wird die Zahl der Elektronen berechnet, welche durch zwei dem Glühdrahte parallele Schlitze ausgeblendet wird, die mit dem Draht nicht in derselben Ebene liegen.

III. Aus vier verschiedenen Typen von Versuchsreihen wird die Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes der Austrittsgeschwindigkeiten für Elektronen erwiesen, die von einer Mischung von glühenden BaO, CaO, SrO emittiert werden.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor Dr. Wehnelt, auf dessen Anregung diese Arbeit im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt wurde, für sein stetes Interesse an dieser Untersuchung meinen besten Dank aussprechen.

Clausthal, Phys. Institut der Bergakademie, im August 1923.

Elektrostatische Felder von Netzen und Diaphragmen.

Von Alexander Walther und Lydia Inge in Petrograd.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1923.)

In einem unlängst erschienenen Aufsatz hat Herr N. Semenoff¹⁾ darauf hingewiesen, daß möglicherweise viele von den bis jetzt vollführten Messungen der Ionisationsspannungen mit Fehlern behaftet seien, da auf genaue Kenntnis der Potentialverteilung nicht genügend geachtet wurde. Gewöhnlich nahm man an, daß die durch ein Netz hindurchgekommenen Elektronen einen Energiezuwachs erlangt hätten, der der Spannungsdifferenz zwischen dem Netz und der emittierenden Elektrode gleich wäre. Im allgemeinen trifft diese Behauptung nicht zu; der Energiezuwachs ist kleiner. Wie groß aber diese Abweichungen sein können, darüber läßt sich nichts bestimmtes sagen. Um sie quantitativ zu beurteilen, müssen die Felder von Netzen und Diaphragmen genau ausgemessen werden. Eine solche Untersuchung haben wir unternommen, wobei wir uns bis jetzt auf Messungen von elektrostatischen Feldern beschränkten.

Für unsere Messungen wandten wir die Methode der Glühsonde an, die schon früher von einem von uns gemeinschaftlich mit Herrn N. Semenoff ausgearbeitet worden war²⁾. Die ganze Anordnung stimmt mit der früher gebrauchten überein. Nur ersetzten wir die Akkumulatorenatterie, die die Sonde glühte, durch einen kleinen Transformator. Dadurch wurde das ganze Handhaben der Sonde bequemer. Außerdem konnte dabei der schädliche Einfluß des Spannungsabfalls längs der Sonde vermieden werden. Dieser Umstand erlaubte uns nicht nur die Potentialdifferenzen, wie in den früheren Messungen, sondern auch die Werte der Potentiale selbst bis auf 0,5 bis 1 Proz. zu bestimmen.

Wie gesagt, nahmen wir als erste Annäherung den Fall von elektrostatischen Feldern. Da das Vorhandensein von Raumladungen den Unterschied zwischen dem Energiezuwachs des Ions und der angelegten Spannungsdifferenz verringert, so bekommen wir dabei die maximalen Werte dieser Abweichungen. In den Fällen freilich, wo nur wenige Raumladungen vorhanden sind, werden unsere Resultate auch unmittelbar anwendbar sein.

¹⁾ ZS. f. Phys. 17, 87, 1923.

²⁾ Ebenda 19, 136—140, 1923.

Der größeren Bestimmtheit halber, wurde das entsprechende Netz oder Diaphragma zwischen den Platten eines ebenen Kondensators eingestellt. Bei einer anderen Form der Elektroden würden, bei demselben Abstand, die Abweichungen kleiner sein. Deshalb können die von uns gefundenen Werte wiederum als Maximalwerte gelten.

§ 1. Drahtnetze. Jedes Drahtnetz kann in Hinsicht des summaren Feldes, das es gibt, als eine Platte angesehen werden, deren Potential aber etwas von demjenigen des Netzes abweicht. Um aber diesen Summareffekt richtig zu beurteilen, muß man darüber im klaren sein, welchen Einfluß die Dimensionen der das Netz bildenden Elemente haben und wie die Felder um die einzelnen Drähte aussehen. Wir haben deshalb mit solchen Netzen begonnen, bei denen man das Feld an den Drähten und in den Maschen einzeln genau ausmessen konnte. Die Weite der Maschen wurde so gewählt, daß die Sonde annähernd in einer Niveaufläche zu liegen kam, obgleich das Feld eigentlich dreidimensional ist.

Bei der Untersuchung von Netzen bieten das hauptsächlichste Interesse die Fälle, wo am unteren (durch die untere Platte und das Netz gebildeten) Kondensator eine Spannungsdifferenz angelegt ist, die der zwischen der oberen Platte und dem Netz angelegten entgegenwirkt. Im Falle von zwei gleichgerichteten Feldern wird nämlich das durchgedrungene Elektron die der angelegten Spannungsdifferenz entsprechende Energieänderung irgendwo, wenn auch nicht gleich am Netz, am Ende doch bekommen müssen, so daß nur im Fall von entgegengesetzt gerichteten Feldern die Nichtübereinstimmung der Energieänderung und der Spannungsdifferenz zu wichtigen Fehlern führen kann. Außerdem entspricht diese Anordnung derjenigen, die man gewöhnlich bei Messungen von Ionisationsspannungen findet. Wir haben uns bei unseren Messungen auch nur auf solche Fälle beschränkt.

Die Messungen für ein gegebenes Netz wurden folgendermaßen vollzogen: es wurde bei konstanter Spannungsdifferenz zwischen der einen Platte und dem Netz die Spannungsdifferenz zwischen der anderen Platte und dem Netz variiert. Für jeden dieser Fälle wurde die Potentialverteilung längs eines Schnittes ausgemessen, der durch eine senkrecht zum Netz gehende Gerade gebildet wurde. Es wurden zwei solche Schnitte für jede Spannungsdifferenz genommen, einer, welcher durch die Mitte der Maschen führte, und ein anderer, der durch einen der das Netz bildenden Drähte ging.

Die Resultate einer Reihe von solchen Messungen sind in Fig. 1 wiedergegeben. Zwischen der linken, hier nicht sichtbaren Platte und dem Netz ist eine Spannungsdifferenz von 250 Volt angelegt.

Die zwischen der rechten Platte *C* und dem Netz *B* angelegte Spannungsdifferenz wurde stufenweise von 0 bis 250 Volt verändert. Diese Gegenspannungen sind über die Kurven geschrieben. Jedem einzelnen Falle entsprechen, wie gesagt, zwei Kurven; die obere gibt uns den durch den Draht, die untere den durch den Mittelpunkt der Maschen

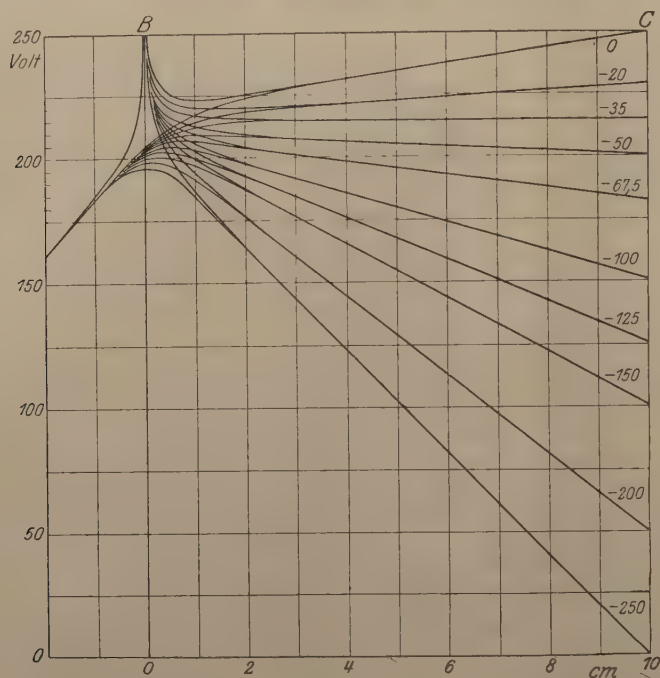


Fig. 1.

gehenden Schnitt. Aus dem Aussehen der Kurven lassen sich gleich einige Schlüsse ziehen:

1. Da die beiden einer bestimmten rechts angelegten Spannungsdifferenz entsprechenden Kurven sich schon bald hinter dem Netz zu einer Geraden vereinigen, so darf weiter das Feld als gleichförmig betrachtet werden, und die Niveauflächen werden von diesem Punkt an zu parallel zum Netz und den Elektroden verlaufenden Ebenen.
2. Der Potentialabfall unmittelbar am Draht folgt nahezu einer logarithmischen Kurve.
3. Selbst in den Fällen, wo rechts keine Spannungsdifferenz angelegt ist, ist hier doch ein Feld vorhanden, das dem links gelegenen gleichgerichtet ist, so daß die durch das Netz durchgedrungenen Elektronen auch weiter beschleunigt werden und die ihnen vor-

geschriebenen 250 Volt bloß an der rechten Platte bekommen (das unmittelbar an den Drähten gelegene Feld schließen wir aus, da es einen nur unbedeutenden Teil des gesamten Feldes ausmacht). Wir bekommen ein tatsächliches Fehlen des Feldes rechts erst bei 35 Volt Gegenspannung. Ist die Gegenspannung kleiner, so wird die Maximalenergie der Elektronen durch die rechte Platte (nicht aber das Netz) bestimmt. Wenn der Wert der Gegenspannung nahe an 35 Volt liegt, so bekommen die meisten der Elektronen überhaupt nicht mehr als 215 Volt. Steigert man die Gegenspannung, so wird auch der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Energieänderung größer, bis er bei 250 Volt Gegenspannung 53 Volt erreicht.

Es bietet sich die Frage, ob man nicht die an einem Netz gewonnenen Resultate auf beliebige andere Netze verallgemeinern kann. Daß dies möglich ist, geht aus folgenden Betrachtungen hervor:

1. Der Maßstab längs der Ordinatenachse kann beliebig verändert werden, ohne daß die Kurven aufhören richtig zu sein, oder, mit anderen Worten, die angelegten Spannungsdifferenzen können in einem beliebigen aber gleichen Maße verändert werden.

2. Der Maßstab längs der Abszissenachse kann auch beliebig vergrößert oder verkleinert werden, was einer gleichen Änderung der Dimensionen des Netzes sowie der Abstände der Platten entspricht.

3. Da die Niveauflächen schon nahe am Netz zu Ebenen werden, so kann jede von ihnen durch eine Metallplatte ersetzt werden, der das Potential der entsprechenden Niveaufläche beigemittelt ist, ohne daß das Feld verändert wird. Wir können also die beiden Platten beliebig nähern oder entfernen, wobei wir nur ihre Potentiale entsprechend verändern müssen.

4. Da das Feld an den Drähten logarithmisch abfällt und die Niveauflächen folglich koaxiale Zylinderflächen sind, so kann man einen dünneren Draht durch einen dicken ersetzen, wenn man dem letzteren das Potential der Niveaufläche gibt, mit der seine Oberfläche zusammenfällt. Dies gibt uns die Möglichkeit, auch das Verhältnis des Durchmessers der Drähte zur Weite der Maschen beliebig zu variieren.

Die ersten drei Punkte bedürfen kaum einer Begründung, sie gehen aus den allgemeinen Eigenschaften der elektrostatischen Felder hervor. Anders steht es mit dem vierten Punkt, wo gezeigt werden muß, daß das Feld wirklich logarithmisch abfällt. Unmittelbare Messungen waren dazu zu ungenau. Es wurde deshalb der Beweis folgendermaßen erbracht: es wurden zuerst mehrere verschiedenen

Gegenspannungen entsprechende Kurven für ein Netz ausgemessen, bei dem das Verhältnis des Durchmessers der Drähte zur Weite der Maschen $\frac{1}{11}$ betrug. Die gemessenen Kurven sind in der Fig. 2 gegeben, und zwar derjenige Teil von ihnen, der zwischen dem Netz und der rechten Platte liegt. Die linke Platte ist hier geerdet, das Netz liegt an 250 Volt, die rechte Platte der Reihe nach an 250 Volt, 240 Volt und 235 Volt¹⁾. Darauf wurden, bei derselben Weite der Maschen, die dicken Drähte durch dünnere ersetzt, so daß das Verhältnis 1 : 150 betrug, und es wurde versucht, ob sich nicht bei diesem Netze ein solches Potential finden ließe, bei dem es dieselben Kurven gebe, wie das dicke Netz. Es wurde gefunden, daß die Kurven übereinstimmten, wenn man das Potential des dünnen Netzes

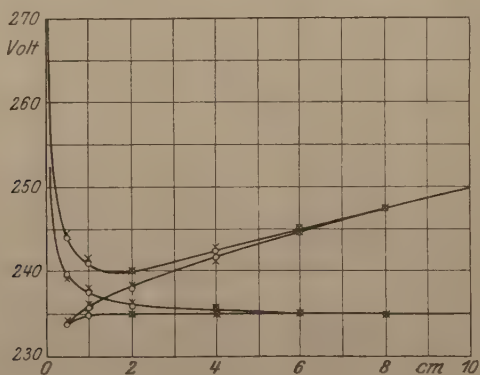


Fig. 2.

bis 269 Volt steigerte, die übrigen Potentiale aber und die Entfernungen der Elektroden unverändert ließ. Man hatte dann zwei Punkte (0,15 mm — 269 Volt, 2,25 mm — 250 Volt), zwischen denen eine logarithmische Kurve aufgetragen werden konnte. Die Resultate wurden an einem dritten Netz geprüft, dessen Drähte 1,9 mm dick waren. Aus der logarithmischen Kurve konnte man berechnen, daß man dem Netz ein Potential von 256 Volt geben mußte, damit

¹⁾ In dem der Fig. 2 entsprechenden Fall muß eine Gegenspannung von 15 Volt angelegt werden, um das Feld im rechten Kondensator zu vernichten. Wenn wir diesen Wert auf den Fall der Fig. 1 umrechnen, so bekommen wir 32,5 Volt statt der dortigen 35 Volt. Diese Diskrepanz läßt sich dadurch erklären, daß man eine der Abszissenachse parallele Gerade nicht nur bei 15 und 35 Volt Gegenspannung bekommt, sondern auch bei Werten, die von diesen um 2 bis 3 Volt abweichen, so daß es richtiger wäre zu sagen, daß man ein Verschwinden des Feldes zwischen 13 und 17 oder bzw. zwischen 33 und 37 Volt erhält.

die diesem Netz entsprechenden Kurven mit den beiden früheren (dünnes und dickes Netz) übereinstimmten. Das traf auch tatsächlich zu, wie man aus der Fig. 3 sehen kann, wo die Kurven für die 0,3 mm und 1,9 mm dicken Netze gegeben sind. Wenn man noch die dem dicken Netz (Fig. 2) entsprechenden Werte hinzunimmt, so ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine fast vollständige Übereinstimmung.

Als ein Netz, das zur Berechnung aller übrigen dienen kann, welches wir weiterhin Grundnetz nennen werden, muß man ein solches wählen, bei dem das Verhältnis des Durchmessers der Drähte zur Weite der Maschen klein ist, da es bequemer ist, von einem dünneren

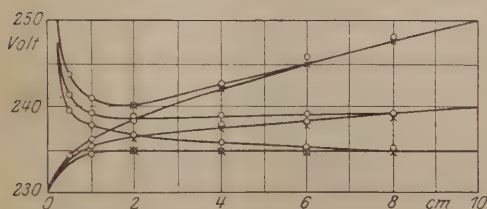


Fig. 3.

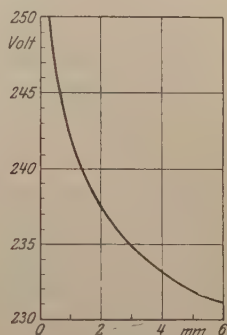


Fig. 4.

Netz zu einem dickeren überzugehen, als umgekehrt. Dazu ist gut das der Fig. 1 entsprechende Netz zu gebrauchen. Der am Draht liegende logarithmische Teil der Kurve, der gerade den Übergang zu dickeren Netzen ermöglicht, ist einzeln in Fig. 4 gegeben.

Aus dem Gesagten ergibt sich für die Umrechnung auf ein beliebiges gegebenes Netz folgendes Schema: Zuerst muß beim Grundnetz das Verhältnis des Durchmessers der Drähte zur Weite der Maschen derart verändert werden, daß es demjenigen des uns gegebenen Netzes gleich wird. Das kann mittels der in der Fig. 4 gegebenen logarithmischen Kurve geschehen. Es wird eine Veränderung der am Grundnetz angelegten Spannungsdifferenzen zur Folge haben. Dann müssen die beiden Platten beim Grundnetz so verschoben werden, daß bei ihm das Verhältnis der Abstände der Platten zu den Dimensionen der Netze dasselbe wird wie bei dem uns gegebenen Netz. Nach diesen Rechnungen bekommen wir beim Grundnetz eine bestimmte Spannungsdifferenz zwischen dem Netz und der linken Platte. Die Gegenspannung muß nun so gewählt werden, daß das Verhältnis dieser beiden Spannungsdifferenzen beim

Grundnetz dasselbe ist wie bei dem uns gegebenen Netz. Darauf suchen wir eine Kurve, die dieser Gegenspannung bei dem schon gefundenen Abstand der rechten Platte entspricht. Diese Kurve wird den Schnitt des gesuchten Feldes darstellen und die für uns wichtige Abweichung geben. Es bleibt darauf noch übrig, diese Abweichung in dem Verhältnis zu verändern, in dem die gegebenen Spannungsdifferenzen zu den am Netz nach allen Rechnungen gefundenen stehen.

Wir wollen nun die ganze Rechnungsweise an einem Beispiel erklären. Wir wählen eine Anordnung, die derjenigen ähnelt, mittels derer Goucher¹⁾ die Ionisationsspannungen maß, nur daß wir die dort angewandten zylindrischen Elektroden durch flache ersetzen. Es sei ein dünnes Molybdännetz genommen (Weite der Maschen 0,5 mm, Durchmesser der Drähte 0,02 mm). Der Abstand der linken Elektrode vom Netz sei 10 mm, der der rechten 20 mm. Die entsprechenden Spannungsdifferenzen seien 12 Volt und 20 Volt. Nach dem oben gegebenen Schema müssen wir das Verhältnis des Durchmessers der Drähte zur Weite der Maschen beim Grundnetz derart verändern, daß es demjenigen der uns gegebenen Netze gleich wird. Bei dem zu untersuchenden Netz beträgt dieses Verhältnis 1:25. Man muß also den Durchmesser der Drähte beim Grundnetz bis auf 2 mm vergrößern, sein Potential folglich bis auf 237,5 verringern (vgl. Fig. 4).

Dann müssen wir im Grundnetz die Platten so verschieben, daß sie ähnlich wie im gegebenen Fall gelegen sind. Da die Dimensionen des gegebenen Netzes hundertmal kleiner als die des Grundnetzes sind, muß man bei dem letzteren, um eine ähnliche Lage der Elektroden zu bekommen, die linke Platte auf 100 cm, die rechte auf 200 cm entfernen. Aus dem Gradient der Kurve im linken Kondensator (20 Volt/cm) läßt sich leicht berechnen, daß man, um das Feld unverändert zu lassen, der linken Platte ein Potential von — 1800 Volt geben muß. Die totale Spannungsdifferenz zwischen der linken Platte und dem Netz wird dann 2037,5 Volt sein, diejenige zwischen dem Netz und der rechten Platte, aus dem Verhältnis der gegebenen Felder (12 Volt und 20 Volt) berechnet,

$$\frac{2037,5 \cdot 20}{12} = 3395 \text{ Volt be-}$$

tragen müssen. Es läßt sich leicht zeigen, daß bei dieser Spannungsdifferenz und bei einer Entfernung vom Netz von 200 cm, die rechte Platte von einer Kurve getroffen werden wird, die zwischen den durch — 200 und — 250 in der Fig. 1 bezeichneten näher zur ersten

¹⁾ Phys. Rev. 8, 561, 1916.

liegt. Das Potential im Mittelpunkt der Maschen wird folglich vom Potential der Drähte um $237,5 - 198,5 = 39$ Volt abweichen. Wenn wir nun zu den gegebenen Spannungsdifferenzen übergehen, so wird diese Abweichung $\frac{39 \cdot 12}{2037,5} = 0,23$ Volt betragen. Zu bemerken ist, daß sich diese Abweichung ändert, wenn die erste Spannungsdifferenz vergrößert oder verkleinert wird, bei konstanter zweiter Spannungsdifferenz. So beträgt sie, wenn man zwischen der linken Platte und dem Netz 15 Volt statt 12 Volt nimmt, schon 0,28 Volt.

Wir wollen nun noch den Fall besprechen, daß wir zwei Netze zwischen den Platten des Kondensators haben. Dieser Fall läßt sich leicht berechnen, falls das Feld zwischen den Netzen schwach ist im Verhältnis zu den zwischen den Netzen und den entsprechenden Platten herrschenden Feldern. Dann kann nämlich jedes Netz mit der ihm zunächstliegenden Platte einzeln berechnet werden. Haben nun die Abweichungen für beide Netze denselben Wert, so wird das Feld zwischen ihnen mit der von außen angelegten Spannungsdifferenz übereinstimmen. Alle Potentiale werden aber um den Wert der Abweichung verkleinert sein. Sind die Felder zwischen den Netzen und den Platten verschieden, so wird sich zu der angelegten Spannungsdifferenz zwischen den Netzen noch eine durch die Verschiedenheit der Abweichungen verursachte hinzufügen, so daß wie je nach dem Zeichen dieser beiden Spannungsdifferenzen ein größeres oder ein kleineres Feld haben werden als das von außen angelegte. Daß das Feld tatsächlich bedeutend verändert werden kann, zeigt folgendes Beispiel:

Wir wollen eine Anordnung wählen, die derjenigen von Franck und Knipping¹⁾ bei ihren Messungen benutzten ähnlich ist. Die Netze seien dieselben wie im vorigen Beispiel. Die linke Platte sei vom ersten Netz 2 mm entfernt; der Abstand der Netze betrage 40 mm, die rechte Platte sei vom zweiten Netz wiederum 2 mm entfernt. Die entsprechenden Spannungsdifferenzen seien 20 Volt, — 0,3 Volt und — 40 Volt. Dem Grundnetz werden wir wie im vorigen Beispiel ein Potential von 237,5 Volt zuschreiben müssen. Die linke Platte werden wir nun auf 20 cm entfernen und ihr ein Potential von — 200 Volt geben müssen. Da das auf der rechten Seite befindliche zweite Netz vom ersten weit entfernt ist (400 cm im Maßstab des Grundnetzes) und außerdem zwischen ihnen eine sehr kleine Spannungsdifferenz herrscht, so haben wir es mit einer

¹⁾ ZS. f. Phys. 1, 320, 1920.

großen Annäherung an den Fall zu tun, wo das Feld auf der rechten Seite tatsächlich fehlt. Wir bekommen deshalb als Größe der Abweichung $237,0 - 215 = 22,5$ Volt bei $237,5 + 200 = 437,5$ Volt Spannungsdifferenz links. Bei der tatsächlich links angelegten Spannungsdifferenz wird die Abweichung $\frac{22,5 \cdot 20}{437,5} = 1,04$ Volt betragen.

Da die Netze so weit von einander entfernt sind, daß sie keinen Einfluß aufeinander ausüben können, so hat man das Recht, ebenso die Abweichung bei der Kombination: rechte Platte, rechtes Netz, weit entfernte Elektrode zu berechnen. Wir bekommen dort einen Wert von 2,05 Volt. Wir sehen, daß das zwischen den Netzen wirklich vorhandene Feld einer Spannungsdifferenz von 1,31 Volt entspricht, statt der angelegten 0,3 Volt.

Aus allem dem Gesagten geht hervor, daß wir, um kleine Abweichungen zu erhalten, Netze gebrauchen müssen, bei denen das Verhältnis des Durchmessers der Drähte zur Weite der Maschen groß ist. Außerdem müssen die Elektroden möglich weit vom Netz entfernt werden. Unter diesen Bedingungen wird freilich die Intensität des durchgedrungenen Elektronenstrahls sehr klein ausfallen. Was wichtiger ist, einen möglichst homogenen, oder einen möglichst intensiven Strahl zu bekommen, muß in jedem Fall einzeln entschieden werden. Jedenfalls ist der Beobachter jetzt imstande, die Maximalwerte der seiner Anordnung entsprechenden Abweichungen mittels der in der Fig. 1 und Fig. 4 gegebenen Kurven zu berechnen.

Wenn man eine der Platten durch ein geradliniges Drahtstück ersetzt, so werden die Abweichungen bedeutend kleiner. Als wir, z. B. im ersten der untersuchten Fälle (Fig. 1) die linke Platte durch ein auf gleicher Entfernung befindliches Drahtstück ersetzen, dessen Durchmesser etwa der Hälfte der Weite der Maschen gleich war, so bekamen wir tatsächlich ein Fehlen des Feldes im rechten Kondensator nicht bei 15 Volt, sondern bei 5 Volt Gegenspannung. Eine ähnliche Abnahme der Abweichungen dürfte man auch bekommen, wenn man die flache Anordnung durch eine zylindrische ersetzte.

Um die erhaltenen Resultate zu prüfen, wurden zuerst einige Netze von gewöhnlich gebrauchter Dichte berechnet und dann ausgemessen. Die erste dieser Proben bestand darin, daß man ein Netz nahm, das demjenigen der Fig. 2 ähnlich war, deren Abmessungen aber gegenüber diesem 15 mal verkleinert waren. Daß man tatsächlich dieselben Kurven bekam, ist aus der Fig. 2 ersichtlich, wo die dem dichteren Netz entsprechenden Werte mit Kreuzen bezeichnet sind. Außerdem wurde noch ein Netz von einer bei experimentellen

Arbeiten üblichen Dichte untersucht. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten erwies sich als befriedigend.

Die für den Fall von zwei Netzen erhaltenen Resultate wurden auch durch eine Reihe von Messungen geprüft. Es ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen eine volle Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte.

Es muß nochmals ausdrücklich betont werden, daß alle diese Rechnungen die Maximalwerte der Abweichungen geben. Im ionisierten Raum oder bei zylindrischer Anordnung können sie bedeutend kleiner werden. Die Frage, ob sie innerhalb der Fehlergrenzen der bisherigen Beobachtungen der Ionisationsspannungen liegen, oder sie überschreiten, bleibt einstweilen offen.

Demnächst beabsichtigen wir diese Untersuchungen im Vakuum und in verdünnten Gasen unter Bedingungen fortzusetzen, die denen

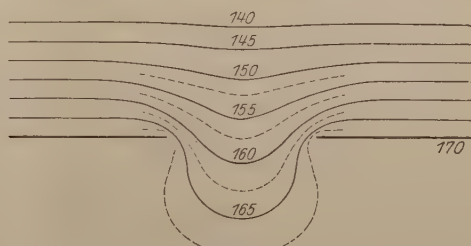


Fig. 5.

entsprechen, die gewöhnlich bei Messungen von Ionisationsspannungen vorkommen. Wir hoffen dadurch, die dieser Arbeit zugrundeliegende Frage endgültig zu lösen.

§ 2. Diaphragmen. Die Felder von Diaphragmen sind bedeutend komplizierter als diejenigen der Netze. Deshalb lassen sie sich nicht so leicht verallgemeinern, wie die letzteren. Auch kann hier ein ebenso voller Überblick, wie im Falle von Netzen, nicht gegeben werden. Wir werden uns darauf beschränken, einige spezielle Fälle zu besprechen.

Es ist leicht zu zeigen, daß im Fall von Diaphragmen die Abweichungen kleiner sind als bei Netzen. Dies ist gleich aus der Fig. 5 ersichtlich, wo das Feld eines zwischen den Platten eines ebenen Kondensators befindlichen Diaphragmas gegeben ist. Die obere Platte ist geerdet, die untere Platte und das Diaphragma liegen an 170 Volt. Wie man sieht, dringt das Feld aus dem oberen Kondensator in den unteren nur wenig ein. Auf einer Entfernung vom Diaphragma, die dessen Breite gleich ist, ist es fast verschwunden.

Die Elektronen erreichen die ihnen vorgeschriebenen 170 Volt zwar nicht im Diaphragma selbst, jedoch sehr bald hinter ihm und fliegen mit einer konstanten Geschwindigkeit weiter. In dieser Hinsicht weicht das Feld eines Diaphragmas wesentlich von demjenigen eines Netzes ab.

Nur wenn die Gegenspannung verhältnismäßig groß ist, bekommen wir ein ähnliches Resultat, wie bei den Netzen. So ein Feld ist in der Fig. 6 gegeben, wo die obere Platte geerdet ist, das Diaphragma an 170 Volt und die untere Platte an 90 Volt liegen. Hier bekommt tatsächlich die Mehrzahl der Elektronen statt einer Energieänderung von 170 Volt nur eine, die 157 Volt entspricht. Wenn wir die

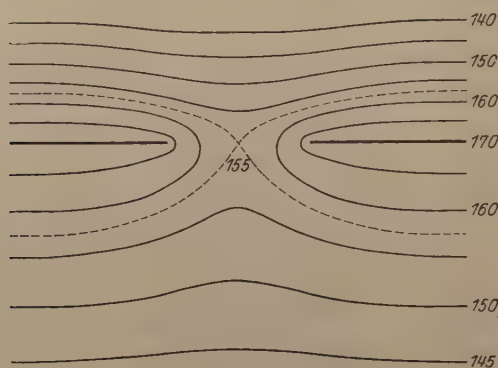


Fig. 6.

Gegenspannung noch weiter vergrößern, wächst auch diese Abweichung bis sie bei gleichen, aber entgegengesetzt gerichteten Feldern links und rechts, 17 Volt erreicht.

Bei der Veränderung des Potentials der rechten Platte wird sich ungefähr folgendes vollziehen. Bei kleinen, einige Volt betragenden Gegenspannungen bleibt das Feld unmittelbar um das Diaphragma völlig unverändert. Die Elektronen erreichen die ihnen vorgeschriebenen 170 Volt (mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel Volt), und werden durch das folgende Feld verzögert. Bei Steigerung der Gegenspannung wird das Potential im Mittelpunkt des Diaphragmas nur eine geringe Veränderung erleiden, der unter ihm liegende Buckel aber, in dem die Elektronen zuerst beschleunigt und dann verzögert werden, immer flacher und flacher werden, bis er bei einer Gegenspannung, die ungefähr der Hälfte der links angelegten entspricht, ganz verschwindet. Der Energiezuwachs der Elektronen wird dabei von 170 Volt auf 157 Volt fallen. Bei einer weiteren Vergrößerung der

Gegenspannung wird sich jetzt auch das Potential im Mittelpunkt des Diaphragmas verändern.

Um zu bestimmen, wie die Abweichungen von der Breite des Diaphragmas abhängen, haben wir für eine Reihe von Fällen, wo bei konstanter Entfernung der Platten (52 mm) dessen Breite variiert wurde (3 mm bis 20 mm), das Potential im Mittelpunkt des Diaphragmas gemessen. Die Spannungsdifferenz am oberen Kondensator betrug 170 Volt, die Gegenspannung 0 oder 170 Volt. Die Resultate der Messungen sind in der Fig. 7 gegeben. Hier sind als Abszissen die Breiten der Diaphragmen, als Ordinaten die Differenzen aufgetragen,

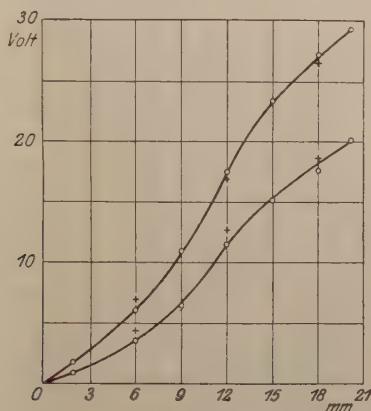


Fig. 7.

die man bekommt, wenn man vom Potential des Diaphragmas das dem Mittelpunkt der Öffnung entsprechende abzieht. Die Kurve I entspricht dem Fall des Vorhandenseins der Gegenspannung, die Kurve II deren Abwesenheit. Wie gesagt, kann die Kurve II auch die Abweichung für eine Gegenspannung von etwa 90 Volt geben.

Wenn wir eine der Platten durch ein geradliniges Drahtstück ersetzen, werden die Abweichungen auch hier bedeutend kleiner. Dies ist aus der Fig. 8 ersichtlich, wo dieselbe Abhängigkeit wie in der Fig. 7 gegeben ist. Die Bedingungen sind hier dieselben wie dort, nur ist die obere Platte durch ein Drahtstück von 2 mm Durchmesser ersetzt, das zweimal näher zum Diaphragma gebracht ist als die Platte in der Fig. 8.

Um die Resultate zu prüfen, haben wir den Abstand der Platten und die Breite des Diaphragmas im Verhältnis zu den früher untersuchten Fällen zweimal verkleinert und darauf das Feld ausgemessen. Das Feld mußte dasselbe bleiben, also auch das Potential im Mittel-

punkt des Diaphragmas. Daß dies auch wirklich innerhalb der Fehlergrenzen zutrifft, ist aus der Fig. 8 ersichtlich, wo die entsprechenden Werte für das kleine Modell mit Kreuzen aufgetragen sind, und zwar so, daß bei 6 mm derjenige Wert steht, den man bei einer Breite von 3 mm bei dem verkleinerten Modell bekommt, bei 12 mm der von 6 mm usw.

Das Vorhandensein von Raumladungen wird auch hier alle Abweichungen bedeutend kleiner machen. Da außerdem die gewöhn-

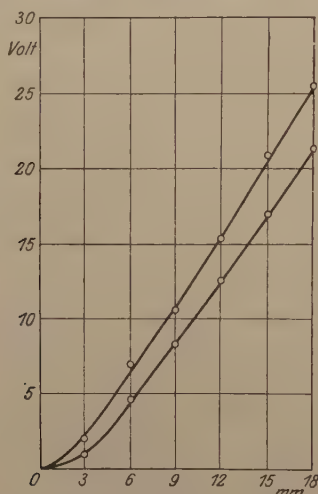


Fig. 8.

liche Anordnung eine solche ist, daß die untere Platte weit und der Gradient des Feldes dort klein ist, so bekommen wir für die Abweichungen so geringe Werte, daß sie kaum ein praktisches Interesse bieten können.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Resultate der Messungen von Ionisations- und Resonanzspannungen mit Fehlern behaftet sein können, die davon herrühren, daß auf eine genaue Kenntnis der elektrischen Felder von Netzen und Diaphragmen nicht genügend achtgegeben wurde.

Es werden die Resultate der Messungen an Feldern von Netzen gegeben, wobei auf eine Methode hingewiesen wird, die es ermöglicht, das Feld eines beliebigen Netzes in den Grundzügen zu berechnen. Die Rechnungen ergeben, daß bei den gewöhnlich gebrauchten Anordnungen diese Fehler 1 Proz. erreichen können.

Bei den Feldern von Diaphragmen bekommt man für die üblichen Anordnungen so kleine Werte der möglichen Fehler, daß sie meistens gänzlich außer acht gelassen werden können.

Herrn N. Semenoff, der uns auf das Thema dieser Arbeit hingewiesen hat und während der Arbeit zahlreiche wertvolle Ratschläge gab, sowie Herrn Akademiker A. Joffe sprechen wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aus.

Petrograd, Physik-Techn. Röntgen-Institut, August 1923.

Über die Sauggeschwindigkeit einiger Hochvakuum pumpen.

Von **H. Ebert** in Charlottenburg.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. September 1923.)

Die schnelle Entwicklung der Hochvakuumtechnik in den letzten Jahren hat es mit sich gebracht, daß das Verlangen, ein möglichst hohes Vakuum herstellen zu können, immer dringender wurde. So ist denn eine Fülle von Hochvakuum pumpenmodellen herausgegeben, die, alle auf demselben Prinzip, dem Kondensationsprinzip beruhend, diesem Verlangen gerecht werden sollten. Der Fortschritt ging dann so schnell, daß es zurzeit nicht möglich ist, bis zum äußerst erreichten Vakuum einwandfrei die Wirkungsweise solcher Pumpen messend zu verfolgen. Immerhin scheint es interessant, zunächst innerhalb eines Meßbereiches eines genauen Mac Leodschen Manometers einige Hochvakuum pumpenmodelle unter möglichst gleichen Verhältnissen miteinander zu vergleichen.

§ 1. Die Bedingungen, die eine Hochvakuumpumpe erfüllen muß, sind schon oft aufgezählt und eingehend besprochen worden¹⁾. Wesentlich für die Bewertung einer Pumpe sind vier Gesichtspunkte: 1. das erforderliche Vorvakuum, 2. das Endvakuum, 3. die Sauggeschwindigkeit und endlich 4. die Betriebssicherheit. Von diesen sind die Punkte 2. und 3. die wichtigsten, sie bedingen den eigentlichen Wert einer Pumpe; das Vorvakuum und die Betriebssicherheit sind Faktoren zweiter Ordnung. Da es bei dem heutigen Stande der Vakuumtechnik mit geringem Aufwand möglich ist, Drucke zwischen 10 bis 0,01 mm Hg herzustellen, bietet ein Modell, dessen Vorvakuum in diesem Bereich liegt, keine Schwierigkeiten. Die Betriebssicherheit tritt da mehr in den Vordergrund, wo ökonomische Gesichtspunkte den Ausschlag geben müssen. Was nun das Endvakuum anbetrifft, so können wir es, wie bereits hervorgehoben, mit dem Mc Leodschen Manometer nicht mehr genau messen; wohl aber liefern die Röntgen- und Elektronenröhren, welche das äußerste Vakuum erfordern, während des Auspumpens qualitative Anhaltspunkte für die Güte ihres Vakuums. Der Weg zur Verbesserung

¹⁾ Gehrts, ZS. f. techn. Phys. 1, 61 ff., 1920 u. Naturwissensch. 7, 983, 1919. Stintzing, ZS. f. techn. Phys. 12, 369, 1922.

der Pumpen wird augenblicklich nicht darin gesucht, daß man neue Prinzipien der Konstruktion zugrunde legt, sondern daß versucht wird, unter Beibehaltung des bewährten Prinzips der Kondensationspumpe durch Abänderung der Düsen die Sauggeschwindigkeit zu erhöhen.

Statt der Sauggeschwindigkeit wird wohl auch eine Art Wirkungsgrad eingeführt, d. h. es soll bei möglichst großer Sauggeschwindigkeit ein geringer Aufwand an Energie nötig sein, eine Forderung, die wiederum mehr wirtschaftlichen Gesichtspunkten entspringt und hier unberücksichtigt bleibt.

Als Definition der Sauggeschwindigkeit¹⁾ wollen wir folgende zugrunde legen: durch die Wirkung einer Pumpe wird das Volumen v eines Gases beim Drucke p in der Zeit dt um dv verändert. Als dann nennen wir

$$\frac{dv}{dt} = S \quad (1)$$

die Sauggeschwindigkeit dieser Pumpe. Ändert sich aber ein Volumen v um dv und damit der Druck — konstante Temperatur vorausgesetzt — um dp , so ist nach dem Boyleschen Gesetz unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung $p \cdot dv = -v dp$. Mithin wird

$$S = -v \frac{dp}{p dt} \quad (2)$$

Da das Gas in jedem Augenblick den ganzen zur Verfügung stehenden Raum der Apparatur V ausfüllt, so kann v in (2) durch V ersetzt werden. Dadurch geht (2) über in $S = -V \frac{dp}{p dt}$ und weiter folgt

$$\int_{t_1}^{t_2} S dt = S(t_2 - t_1) = V \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Das ergibt die Formel

$$S = \frac{V}{t_2 - t_1} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3)$$

Nach dieser Gleichung sind die Werte von S der unten wiedergegebenen Tabelle berechnet.

§ 2. Untersucht sind folgende Modelle: Die rotierende Hg-Pumpe nach Gaede, die Stufenstrahlhochvakuumpumpe aus Quarz nach Volmer (Firma Hanff u. Buest), das Volmeraggregat (ebenfalls Hanff u. Buest), die Hg-Lichtbogen-Kondensationspumpe der Siemens u. Halske A.-G.²⁾, die Diffusionspumpe²⁾ nach Gaede, die Kondensationspumpe

¹⁾ Gaede, Ann. d. Phys. 41, 365, 1913.

²⁾ Gehrts, l. c.

Modell	I.		II.						III.			
	Rotierende Hg-Pumpe nach Gaede		Stufenstrahlhochvakuumpumpe aus Quarz nach Volmer						Aggregat von Hanff und Buest nach Volmer			
	Ölpumpe											
Pumpe und Druck des Vor- vakuum	$\sim 10^{-1}$ mm Hg		a 15 mm Hg		b 10 mm Hg		c 5 mm Hg		a 1 mm Hg		b 5 mm Hg	
	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S
	1,1.10 ⁻¹	2,2	7,3.10 ⁻³	6,6	3,5.10 ⁻²	5,5	2,4.10 ⁻²	6,1	6,7.10 ⁻³	10,0	3,1.10 ⁻²	9,9
	4,8.10 ⁻²	2,2	1,7.10 ⁻³	6,5	1,2.10 ⁻²	5,6	8,3.10 ⁻³	6,4	8,8.10 ⁻⁴	11,3	1,3.10 ⁻²	8,8
	3,2.10 ⁻²	2,1	6,2.10 ⁻⁴	5,9	3,3.10 ⁻³	5,7	1,9.10 ⁻³	6,4	1,0.10 ⁻⁴	9,5	2,7.10 ⁻³	8,8
	5,1.10 ⁻³	1,9	2,5.10 ⁻⁴	4,4	9,2.10 ⁻⁴	5,8	5,4.10 ⁻⁴	6,0	1,8.10 ⁻⁵	6,5	5,8.10 ⁻⁴	7,7
	1,8.10 ⁻³	1,8	1,1.10 ⁻⁴	3,9	4,7.10 ⁻⁴	5,9	1,7.10 ⁻⁴	5,8	5,8.10 ⁻⁶	4,2	1,8.10 ⁻⁴	6,6
	3,2.10 ⁻⁴	1,8	5,3.10 ⁻⁵	3,2	9,2.10 ⁻⁵	6,0	5,5.10 ⁻⁵	5,6	2,8.10 ⁻⁶	2,2	3,6.10 ⁻⁵	6,6
	8,5.10 ⁻⁵	0,6	3,0.10 ⁻⁵	2,6	2,8.10 ⁻⁵	5,8	1,9.10 ⁻⁵	5,5	1,7.10 ⁻⁶	2,8	1,3.10 ⁻⁵	4,4
	5,8.10 ⁻⁵	0,2	1,9.10 ⁻⁵	1,9	9,2.10 ⁻⁶	5,6	6,3.10 ⁻⁶	5,5			6,2.10 ⁻⁶	3,3
	5,2.10 ⁻⁵	0,1	1,3.10 ⁻⁵	1,7	3,1.10 ⁻⁶	5,4	2,2.10 ⁻⁶	5,5			4,0.10 ⁻⁶	1,1
			8,8.10 ⁻⁶	1,6								
			6,1.10 ⁻⁶	1,5								
			4,5.10 ⁻⁶	1,4								

sationspumpen der Firmen Date in Hamburg, Hanff und Buest in Berlin und Präzisionsphysik-Gesellschaft in Berlin und endlich die Kondensationspumpe aus Stahl nach Gaede, hergestellt von der Firma E. Leybolds Nachf. in Köln. Weniger bekannt von diesen Modellen dürften die der Firmen Date, Hanff u. Buest und Präzisionsphysik-Gesellschaft sein. Bei der ersten von diesen, mit innerer Wasserkühlung, wird die Fläche des Kondensationsraumes dadurch vergrößert, daß die Düse durch eine Kugel und darüber gestülpte Kugelkalotte gebildet wird; geheizt wird mit Gas, der Weg des Hg-Dampfes ist dem bei einer Langmuirschen Pumpe ähnlich, der auch das dritte der in Rede stehenden Modelle gleicht, das elektrische Heizung besitzt. An Stelle der einen Düse bei Langmuir sind jedoch mehrere ineinander geschaltet. Das neue Hanff und Buestsche Modell besteht in seinem unteren von der Flamme bespülten Teile aus Quarzglas, so daß durch stärkeres Heizen ein kräftiger Hg-Dampfstrom erzeugt werden kann, der im Kondensraume durch eine von zwei parabolischen Kalotten gebildete Düse das Gas absaugt. Bei der neuen Gaedeschen Pumpe aus Stahl sind drei Düsen hintereinander derart angebracht, daß jede gleichsam für die folgende das Vorvakuum darstellt.

IV. Kondensations- pumpe nach Lang- uir-Gehrts on Siemens u. Halske	V. Diffusionspumpe nach Gaede		VI. Kondensations- pumpe der Firma „Date“ Hamburg		VII. Kondensations- pumpe [neustes System der Firma Hanff u. Buest] (teils Glas, teils Quarz)		VIII. Kondensations- pumpe der Präzisions- physik-Gesell- schaft Berlin		IX. Diffusions- pumpe aus Stahl nach Gaede				
	a altes System	b neues System											
Pumpe Nr. I										Ölpumpe			
10 ⁻³ mm Hg		~ 10 ⁻³ mm Hg		~ 10 ⁻³ mm Hg		~ 10 ⁻³ mm Hg		10 ⁻² bis 10 ⁻³ mm Hg		~ 10 ⁻³ mm Hg		5 mm Hg	
\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S	\bar{p}	S
8,10 ⁻²	8,7	2,1.10 ⁻²	8,1	3,4.10 ⁻²	14,4	2,5.10 ⁻²	24,0	3,2.10 ⁻²	22,8	2,5.10 ⁻²	22,2	3,03	96,0
1.10 ⁻³	7,2	4,3.10 ⁻³	6,9	2,2.10 ⁻³	12,6	2,7.10 ⁻⁴	12,1	4,2.10 ⁻⁴	14,7	3,7.10 ⁻⁴	14,4	2,9.10 ⁻²	36,2
7.10 ⁻³	6,9	1,3.10 ⁻³	6,1	2,0.10 ⁻⁴	9,6	2,7.10 ⁻⁵	9,3	2,6.10 ⁻⁵	11,5	2,5.10 ⁻⁵	10,2	8,8.10 ⁻⁴	36,0
7.10 ⁻⁵	6,4	3,5.10 ⁻⁴	5,5	3,9.10 ⁻⁵	8,3	5,0.10 ⁻⁶	7,0	3,1.10 ⁻⁶	7,4			3,0.10 ⁻⁵	26,8
6.10 ⁻⁵	5,8	1,2.10 ⁻⁴	5,5	7,0.10 ⁻⁶	7,9								
5.10 ⁻⁵	5,3	3,8.10 ⁻⁵	5,5										
9.10 ⁻⁶	5,0	1,3.10 ⁻⁵	5,3										
5.10 ⁻⁶	5,0	5,2.10 ⁻⁶	4,7										
		2,2.10 ⁻⁶	3,6										
		1,2.10 ⁻⁶	1,7										

§ 3. Der zu evakuierende Raum bestand aus einem Kolben und einem Mac Leodschen Manometer von einem Gehalt von 5,2 Liter. Das Manometer selbst, das noch Drucke zwischen 10^{-5} und 10^{-6} mm Hg zu messen gestattete, umfaßte (Kugel und Kapillare) 397 cm³; die Kapillare war 34,3 cm lang und hatte einen Durchmesser von 0,03 mm. Die Zuleitungsrohre, abgesehen von denen des Manometers, hatten einen Durchmesser von 20 mm.

Die Versuche¹⁾ wurden so durchgeführt, daß nach Herstellen des jeweiligen Vorvakuums Kolben nebst Manometer abgeschlossen und dann die Hauptpumpe in Betrieb gesetzt wurde. Wenn diese dann voll im Gange war, wurde die Verbindung zwischen ihr und dem Hauptvakuum wiederhergestellt und die Stoppuhr eingeschaltet. In Abständen von je zwei Minuten — in höherem Vakuum je nach Bedarf etwas länger — wurde der Druck gemessen. Auf diese Weise erhielt man den Verlauf des Pumpvorganges, wie er sich im praktischen Gebrauch zeigt. Stets wurden mehrere Versuchsreihen auf-

¹⁾ Die zu den Versuchen benötigten Glasröhren sind von dem Glaswerk Greiner u. Friedrichs G. m. b. H., Fabrik Chem. und Physik. Glasinstrumente und Apparate in Stützerbach, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

genommen, die Werte der Drucke gemittelt und die Sauggeschwindigkeit nach Formel (3) berechnet.

§ 4. Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle aufgeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die erste Spalte der Tabelle enthält \bar{p} in Millimetern Hg, d. h. den Druck, gemittelt

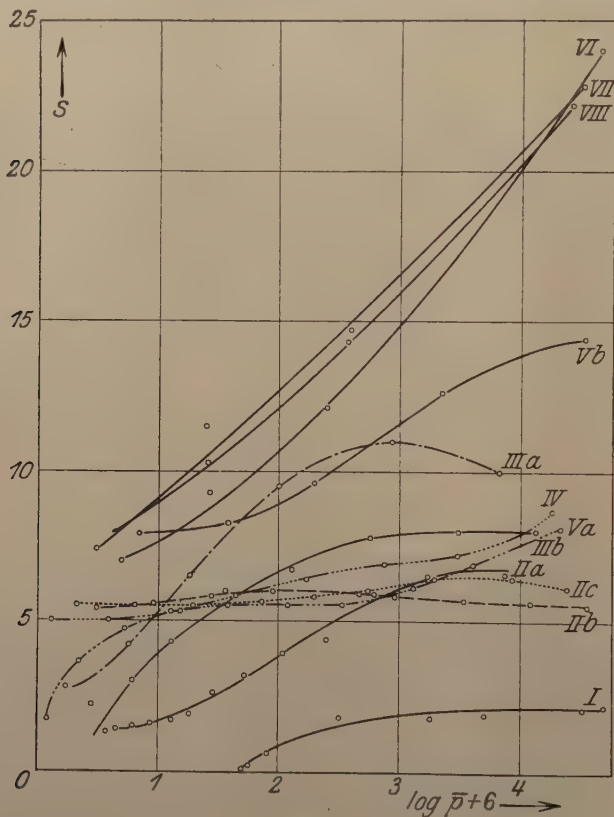


Fig. 1.

aus den beiden zurzeit t_1 und t_2 herrschenden, die zweite S in Liter/Minuten. S ist in den Kurven als Ordinate, $\log \bar{p} + 6$ als Abszisse gewählt.

Die Kurve der rotierenden Hg-Pumpe nach Gaede ist in diesem Diagramm etwas entstellt, weil diese — als Vorvakuumpumpe eingebaut — nicht genau unter denselben Verhältnissen, wie die anderen Modelle arbeitete, sondern zum Teil durch etwas engere Röhren und durch den Spalt einer Hochvakuumpumpe das Gas absaugen mußte; doch zeigt sich auch hier ganz deutlich, daß die Sauggeschwindigkeit

keit nicht sehr groß ist. Es wird — und das ist das Wesentliche — bald die Grenze der Leistungsfähigkeit erreicht; bei einem bestimmten Wert des Druckes — hier etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg — wird die Sauggeschwindigkeit so klein, daß über diesen Druck hinaus eine Wirkung der Pumpe nicht mehr zu erwarten ist. Der angegebene Wert von $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg wird sich allerdings wegen der oben gemachten Einschränkungen nach kleineren Werten verschieben.

Weiter zeigt die Kurve (II) der Stufenstrahlhochvakuumpumpe aus Quarz, wie bei einem Vorvakuum von 15 mm Hg die Sauggeschwindigkeit alsbald abnimmt. Die Pumpe kann also bei diesem Vorvakuum keinen sehr niedrigen Druck herstellen. Bei den Vor drucken von 10 oder 5 mm Hg bleibt dagegen die Sauggeschwindigkeit bis zur Grenze des Meßbereiches auf beträchtlicher Höhe, so daß bei diesem Modell sich recht deutlich der Einfluß des Vorvakuums zeigt. Hält die erste Stufe, also das Vorvakuum, 15 mm Hg gegen Atmosphärendruck, so vermag die Pumpe als zweite Stufe beim äußersten Vakuum nicht ihre volle Wirkungsweise zu entfalten. Erst wenn das Vorvakuum 10 mm und weniger beträgt, arbeitet die Pumpe so, daß ihre Sauggeschwindigkeit bis zu Drucken der Größenordnung 10^{-6} konstant bleibt.

Die nächsten Kurven (III a und b) gelten für das Aggregat von Volmer. Hier zeigt sich, besonders bei III a, daß die Sauggeschwindigkeit beim Druck von etwa 10^{-3} ein hohes Maximum hat; bei höherem Vakuum aber fällt sie verhältnismäßig schnell ab. Dieses Maximum bedingt, daß man Drucke, die mit einem Mac Leodschen Manometer noch gemessen werden können, in sehr kurzer Zeit erreicht. Um also die Wirkungsweise einer Pumpe zu charakterisieren, insbesondere ihr Verhalten bei hohem Vakuum zu kennzeichnen, ist es nicht richtig, die Zeit anzugeben, innerhalb derer die Grenze des Meßbereiches eines Mac Leodschen Manometers erreicht wird. Für die Erzeugung eines hohen Vakuums ist es vielmehr wesentlich, wie sich die Sauggeschwindigkeit bei sehr niedrigen Drucken verhält, insbesondere ob sie einem verhältnismäßig großen Endwert zustrebt. Als Beispiel kann Kurve II c — die Quarzpumpe bei 5 mm Hg Vorvakuum — dienen. Auch die Langmuirsche Pumpe, mit der von Gehrts angegebenen Heizung durch einen Quecksilberlichtbogen zeigt ein ähnliches Verhalten.

Die nächsten beiden Kurven (V a und b) beziehen sich auf zwei Gaedesche Diffusionspumpen. Das eine Modell (V a) stammt aus den Anfängen der Hochvakuumtechnik; es besitzt bei Drucken um 10^{-4} mm Hg noch konstante Sauggeschwindigkeit, nimmt dann aber

in der Saugwirkung ab, während das neuere Modell aus diesem Jahre nicht nur eine weit größere Sauggeschwindigkeit aufweist, sondern bei hohem Vakuum, soweit es beobachtet wurde, konstant wird. Hier tritt deutlich der Fortschritt im Bau der Pumpen zutage.

Bei den Kurven VI und VII für die Datesche und die neue Hanff und Buestsche Pumpe fallen die großen Anfangswerte der Sauggeschwindigkeit auf. Bei der Gestalt der Kurven läßt sich aber über den Verlauf jenseits 10^{-6} mm Hg keine Vermutung aussprechen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Kurve VIII, die an der Pumpe der Präzisionsphysik-Gesellschaft aufgenommen wurde.

Das letzte der untersuchten Modelle, die Diffusionspumpe aus Stahl, übertrifft an Sauggeschwindigkeit alle anderen; die Werte sind so groß, daß sie nicht in das Diagramm hineinpassen; sie sind nur in der Tabelle aufgeführt.

Die Kurven lehren, daß es für die Wirkungsweise einer Pumpe bei höherem Vakuum bis zu Drucken von 10^{-6} mm Hg nicht genügt, etwa die Zeit anzugeben, innerhalb derer das Meßbereich eines Mac Leodschen Manometers überschritten wird, vielmehr sind sichere Messungen jenseits 10^{-6} mm Hg nötig, deren Ausarbeitung das Ziel weiterer Versuche bildet.

Eine Bemerkung zur Theorie der spezifischen Wärme.

Von E. Császár in Budapest.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1923.)

Im 14. Bande dieser Zeitschrift habe ich gezeigt, daß, wenn man die Hypothese der Quantenemission in dem Sinne reduziert, daß die Diskontinuität nur für die Umgebung des absoluten Nullpunktes der Temperatur unterdrückt wird, man immer solche Strahlungsformeln für die schwarze Strahlung erhält, welche mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung sind. Gleichzeitig liegt die Frage nahe, ob man für die spezifische Wärme der festen Körper unter Annahme einer geringeren Diskontinuität als Debye vorausgesetzt hat, auch eine brauchbare Formel ableiten kann. Im folgenden wird gezeigt, daß die genannte Reduktion der Diskontinuität auch für die spezifische Wärme berechtigt ist.

Wir bemerken, daß die zu entwickelnde Theorie nicht an das Bohrsche Atommodell, sondern an den mechanischen Oszillator anknüpft. Der Grund für eine solche Auffassung liegt in dem Umstande, daß es sich in der Theorie der spezifischen Wärme in erster Reihe nur um einen Austausch der mechanischen Energie zwischen den Atomkernen handelt und die Bohrsche Theorie über diese Frage keinen näheren Aufschluß gibt.

Wir werden zunächst nach dem Debyeschen Verfahren — aber mit Benutzung der von mir in dieser Zeitschrift abgeleiteten Formel für die mittlere Energie eines Oszillators — Formeln für die spezifische Wärme ableiten und diese mit den experimentellen Tatsachen vergleichen.

1. Die Ergebnisse von Debye¹⁾. Nach der Elastizitätstheorie besitzt ein Körper vom Volumen V (als Kontinuum) ein unendlich ausgedehntes Spektrum. Die Anzahl der Eigenschwingungen (z) unterhalb einer bestimmten Grenze ν ist

$$z = \nu^3 V F,$$

wo F eine Funktion der elastischen Konstanten und der Dichte ist.

Wenn ein einatomiger fester Körper N Atome hat, so ist dieser betreffs der Berechnung der Energie ersetzbar durch $3N$ lineare Oszillatoren, und dann ist die Zahl der möglichen Eigenschwingungen $3N$. Debye nimmt an, daß die obige Gleichung auch dann in genügender Annäherung Gültigkeit besitzt, wenn das elastische Spektrum

¹⁾ Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

bei der $3N$ -ten Eigenschwingung abgebrochen wird, dann ist die höchste Grenzschwingungszahl

$$\nu_m = \left(\frac{3N}{VF} \right)^{1/3}.$$

Die Anzahl (dz) der Schwingungen, welche in ein unendlich kleines Intervall $d\nu$ fallen, ist

$$dz = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu.$$

Die mittlere Energie eines linearen Oszillators mit der Schwingungszahl ν ist nach der ursprünglichen Planckschen Theorie

$$\bar{U}_\nu = \frac{\varepsilon}{e^{kT} - 1},$$

zu welchem Ausdruck noch die Nullpunktsenergie $\varepsilon/2$ hinzukommt, wenn man die Quantenemissionshypothese zugrunde legt.

Die gesamte Energie eines einatomigen festen Körpers ist:

$$U = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \nu^2 d\nu. \quad (1)$$

Wenn N die Zahl der Atome in Grammatomen bedeutet, dann ist die Atomwärme bei konstantem Volumen:

$$C_v = \frac{dU}{dT}.$$

Nach Ausführung der Rechnungen erhält man die Debyesche Formel:

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{77,938}{x^3} - \frac{3x}{e^x - 1} - 12x \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} \left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2 x^2} + \frac{6}{n^3 x^3} + \frac{6}{n^4 x^4} \right), \quad (2)$$

wo $C_\infty = 3Nk = 3R = 5,96 \text{ cal/Grad} \times \text{Mol}$

die Atomwärme bei höheren Temperaturen, den klassischen Dulong-Petitschen Wert, bedeutet, ferner

$$x = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta}{T} \quad (3)$$

ist, wo Θ die „charakteristische Temperatur“ bedeutet.

2. Die Ableitung neuer Formeln. Nehmen wir an, daß eine kritische Energiegrenze existiert, unterhalb welcher die Atome die Energie diskontinuierlich abgeben, oberhalb welcher sie sich aber nach den

klassischen Gesetzen verhalten, dann ist die mittlere Energie für einen Freiheitsgrad [kinetische + potentielle Energie¹⁾):

$$U_\nu = \varepsilon y (1 + y + y^2 + \dots + y^{n-1}) + \left(\frac{\varepsilon}{2} + kT \right) y^{n+1} + \frac{\varepsilon}{2}, \quad (4)$$

wo

$$y = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

ist und n eine positive ganze Zahl bedeutet.

Die gesamte Energie des einatomigen festen Körpers nach der Formel (1) ist

$$U = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left\{ \frac{h\nu \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + \dots + e^{-\frac{(n-1)h\nu}{kT}} \right)}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} + \frac{\frac{h\nu}{2} + kT}{e^{\frac{(n+1)h\nu}{kT}}} + \frac{h\nu}{2} \right\} \nu^2 d\nu. \quad (5)$$

Diese Formel ist ein universeller Energieausdruck, aus welchem die Formel (1) bei $n = \infty$ und die klassische Formel

$$U = 3NkT$$

bei $n = -1$ folgen.

Der Differentialquotient von (5) nach T gibt C_v . Die Differentiation und Integration sind nach Wien²⁾ leicht ausführbar. Sei

$\frac{h\nu}{kT} = \varrho$ und führen wir die Differentiation nach der Regel:

$$\frac{df}{dT} = \frac{df}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{d\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dT}$$

durch, wo f den Integrand bedeutet, dann ist

$$C_v = -\frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^4}{T} \frac{d}{d\nu} \left\{ \frac{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + \dots + e^{-\frac{(n-1)h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} + \frac{\frac{1}{2} + \frac{kT}{h\nu}}{e^{\frac{(n+1)h\nu}{kT}}} \right\} d\nu.$$

Nach partieller Integration erhält man:

$$C_v = \frac{9N}{\nu_m^3} \left[\frac{4h}{T} \int_0^{\nu_m} \left\{ \frac{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + \dots + e^{-\frac{(n-1)h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} + \frac{\frac{1}{2} + \frac{kT}{h\nu}}{e^{\frac{(n+1)h\nu}{kT}}} \right\} \nu^3 d\nu \right. \\ \left. - \frac{h\nu_m^4}{T} \left\{ 1 + e^{-\frac{h\nu_m}{kT}} + \dots + e^{-\frac{(n-1)h\nu_m}{kT}} + \frac{\frac{1}{2} + \frac{kT}{h\nu_m}}{e^{\frac{(n+1)h\nu_m}{kT}}} \right\} \right].$$

¹⁾ E. Császár, ZS. f. Phys. **14**, 346, 1923 und Math. és Termud. Értesítő **39**, 145, 1922, wo die obige geometrische Reihe in summierter Form geschrieben ist.

²⁾ W. Wien, Columbia-Vorlesungen, S. 19, 1913.

Führen wir die folgenden neuen Veränderlichen ein:

$$\frac{h\nu}{kT} = \xi \quad \text{und} \quad \nu^3 d\nu = \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \xi^3 d\xi,$$

$$\frac{h\nu_m}{kT} = x \quad \text{und} \quad \frac{h\nu_m^4}{T} = k^4 \left(\frac{T}{h}\right)^3 x^4,$$

so ergibt sich nach Ersetzung dieser neuen Veränderlichen für C_v die folgende Formel:

$$C_v = 3Nk \frac{12}{x^3} \left[\int_0^x \left\{ \frac{\xi^3 (1 + e^{-\xi} + \dots + e^{-(n-1)\xi})}{e^\xi} + \frac{\xi^3 + 2\xi^2}{2e^{(n+1)\xi}} \right\} d\xi \right. \\ \left. - \frac{x^4 (1 + e^{-x} + \dots + e^{-(n-1)x})}{4e^x} + \frac{x^4 + 2x^3}{8e^{(n+1)x}} \right]. \quad (6)$$

Die Ausführung der Integration würde eine universelle Formel für die Atomwärme liefern, aus welcher einerseits das Ergebnis der Debyeschen Theorie ($n = \infty$), andererseits das der klassischen Theorie ($n = -1$) folgen würde. Aber es erscheint einfacher für den Energieparameter (n) spezielle Werte zu geben und die Rechnungen dann weiterzuführen.

a) Das Nächstliegende ist anzunehmen, daß $n = 0$ ist, d. h., daß das diskontinuierliche Energiegebiet von 0 bis ε reicht. Mit dieser Annahme ergibt sich aus (6):

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{12}{x^3} \left[\int_0^x \frac{\xi^3 + 2\xi^2}{2e^\xi} d\xi - \frac{x^4 + 2x^3}{8e^x} \right],$$

wo der Wert des Integrals

$$-e^{-x} \left(\frac{x^3}{2} + \frac{5x^2}{2} + 5x + 5 \right) + 5$$

ist. Nach Einsetzen dieses Ausdruckes und Ausführung der Rechnungen erhält man für die Atomwärme die folgende Formel (I):

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{60}{x^3} - \frac{3x}{2e^x} - 12xe^{-x} \left(\frac{3}{4x} + \frac{5}{2x^2} + \frac{5}{x^3} + \frac{5}{x^4} \right). \quad (I)$$

Wir werden diese Formel mit den experimentellen Erfahrungen später vergleichen (s. S. 218).

b) Nun nehmen wir an, daß $n = 1$ ist, d. h., daß das diskontinuierliche Energiegebiet von 0 bis 2ε reicht. Dann nimmt die Gleichung (6) die Form an:

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{12}{x^3} \left[\int_0^x \left\{ \frac{\xi^3}{e^\xi} + \frac{\xi^3 + 2\xi^2}{2e^\xi} \right\} d\xi - \left\{ \frac{x^4}{4e^x} + \frac{x^4 + 2x^3}{8e^{2x}} \right\} \right],$$

wo die Werte der vorkommenden Integrale

$$-e^{-x}(x^3 + 3x^2 + 6x + 6) + 6$$

und

$$-e^{-2x}\left(\frac{x^3}{4} + \frac{7x^2}{8} + \frac{7x}{8} + \frac{7}{16}\right) + \frac{7}{16}$$

sind. Nach Einsetzen dieser Ausdrücke erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{C_v}{C_\infty} = \frac{77,25}{x^3} - \frac{3x(e^x + \frac{1}{2})}{e^{2x}} - 12x \left\{ e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{3}{x^2} + \frac{6}{x^3} + \frac{6}{x^4} \right) \right. \\ \left. + e^{-2x} \left(\frac{1}{2x} + \frac{7}{8x^2} + \frac{7}{8x^3} + \frac{7}{16x^4} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Aus der Vergleichung der Formeln (I) und (II) mit der Debyeschen ist ersichtlich, daß in den neuen Formeln endliche Ausdrücke statt der Debyeschen unendlichen Reihe vorkommen.

Es ist leicht einzusehen, daß es bei großen Werten von x (tiefe Temperaturen)

$$\frac{C_v}{C_\infty} = 60 \frac{T^3}{\Theta^3} \quad (\text{I}')$$

$$= 77,25 \frac{T^3}{\Theta^3} \quad (\text{II}')$$

gibt, d. h., daß beide Formeln das T^3 -Gesetz von Debye befriedigen.

Wenn x klein ist (hohe Temperaturen), dann ist

$$\frac{C_v}{C_\infty} = 1,$$

d. h. C_v erreicht den klassischen Wert. In diesem Falle ergibt sich nämlich aus (6) — weil x bzw. ξ sehr klein sind —

$$C_v \sim 3Nk \frac{12}{x^3} \left[\int_0^x \xi^2 d\xi - \frac{x^3}{4} \right],$$

woraus

$$\frac{C_v}{C_\infty} \sim \frac{12}{x^3} \left(\frac{x^3}{3} - \frac{x^3}{4} \right) = 4 - 3 = 1$$

folgt.

3. Vergleichung der neuen Formeln mit der Debyeschen und den experimentellen Ergebnissen. In der folgenden Tabelle sind die Debyeschen Werte mit den aus den Formeln (I) und (II) berechneten Werten zusammengestellt.

Die erste Kolumne enthält die Werte von x , die zweite die von $1/x$, die dritte die Werte für C_v/C_∞ nach Debye, die vierte die analogen Daten nach der Formel (I), die fünfte nach (II) berechnet. Die Abweichungen zwischen den Formeln von Debye und (II) sind

Tabelle 1.

$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{1}{x} = \frac{T}{\Theta}$	$\frac{C_v}{C_\infty} \text{ (D)}$	$\frac{C_v}{C_\infty} \text{ (I)}$	$\frac{C_v}{C_\infty} \text{ (II)}$
0,250	4,0	0,997	0,999	0,997
0,333	3,0	0,994	0,996	0,994
0,500	2,0	0,988	0,992	0,988
0,667	1,5	0,978	0,984	0,977
1,000	1,0	0,952	0,955	0,946
1,111	0,9	0,941	0,943	0,934
1,250	0,8	0,926	0,925	0,916
1,429	0,7	0,904	0,899	0,893
1,667	0,6	0,872	0,861	0,860
2,000	0,5	0,825	0,801	0,809
2,500	0,4	0,745	0,705	0,730
3,333	0,3	0,607	0,549	0,585
4,000	0,25	0,503	0,439	0,495
5,000	0,20	0,369	0,309	0,364
6,667	0,15	0,213	0,171	0,211
10,000	0,10	0,0758	0,0587	0,0752
13,333	0,075	0,0328	0,0248	0,0317
20,000	0,050	0,00974	0,00750	0,00966
40,000	0,025	0,00122	0,00094	0,00121

so gering, daß es kaum möglich ist, zwischen diesen Formeln experimentell zu entscheiden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Werte von Θ in den beiden Formeln nicht streng übereinstimmen, und infolgedessen dieselben Werte von x nicht zu gleichen T -Werten gehören.

Die Vergleichung der abgeleiteten Formeln mit der Erfahrung ergibt folgende Ergebnisse.

Die Fig. 1 stellt dar, daß die Formel (I) bei $\Theta = 287^\circ$ für Kupfer mit den Erfahrungen mindestens so gut stimmt wie die Debyesche bei $\Theta = 309^\circ$. Dieser letztere Θ -Wert steht zwar dem aus den elastischen Daten berechneten Θ -Wert (329°) näher, aber die nach der Formel (I) aus den Messungsergebnissen berechneten Θ -Werte sind besser konstant als die nach Debye berechneten (Tab. 2). Es ist zu bemerken, daß auch die Formel (II) ungefähr bei dem Debyeschen Θ -Wert mit den Erfahrungen übereinstimmt.

Tabelle 2.

T	$\Theta \text{ (D)}$	$\Theta \text{ (I)}$	T	$\Theta \text{ (D)}$	$\Theta \text{ (I)}$
23,5	301	276	234	295	292
27,7	313	287	290	293	300
33	316	290	323	254	271
87	315	283	450	243	288
88	314	282			
137	326	299	Mittel	297	287

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die Debyesche Formel und die Formel (II) für Silber mit den Erfahrungen gleichgut übereinstimmen, was die Tabelle 3, in welcher die Θ -Werte berechnet sind, ebenfalls bestätigt.

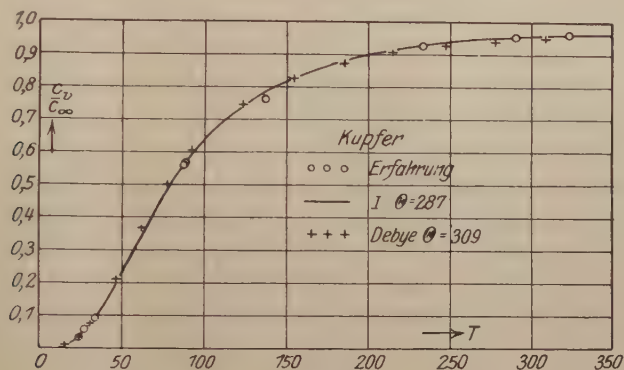


Fig. 1.

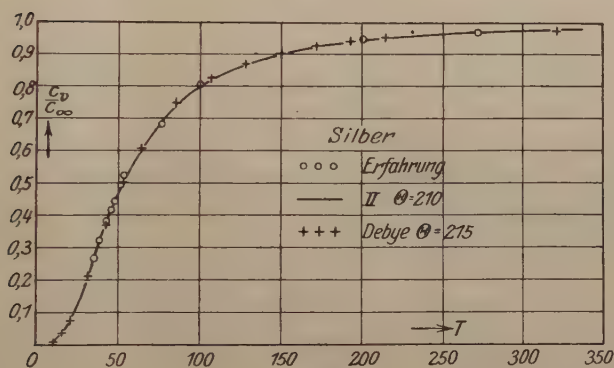


Fig. 2.

Tabelle 3.

T	Θ (D)	Θ (II)	T	Θ (D)	Θ (II)
35	210	208	100	210	203
39,1	212	211	200	216	204
42,9	210	208	273	218	210
45,5	210	208	331 ¹⁾	—	—
51,4	216	214	535	236	229
53,8	215	213	589 ²⁾	—	—
77	218	211	Mittel	215,5	210,8

¹⁾ Bei dieser Temperatur ist die Messung wahrscheinlich fehlerhaft (s. Debye, l. c.).

²⁾ Bei dieser Temperatur ist die Atomwärme schon größer als der klassische Wert, also, es ist unmöglich Θ zu berechnen.

Überhaupt scheint es so, als ob die Formel (II) in jedem Falle mit der Erfahrung so gut stimmt wie die Debyesche, also die letztere durch die Formel (II) ersetzt werden kann. Aber in einigen Fällen zeigt die Formel (I) einige Vorteile.

Bezüglich des Parameters n bemerken wir, daß dieser in der Theorie der festen Körper eine von der materiellen Beschaffenheit abhängige Konstante ist, deren Wert z. B. aus Messungen für die spezifische Wärme zu bestimmen ist.

Zusammenfassend ergibt sich also:

1. Es genügt — wenigstens in der Theorie der spezifischen Wärme und der schwarzen Strahlung — anzunehmen, daß eine Diskontinuität in der Wirkung der Atome, eine Abweichung irgendwelcher Art von den klassischen Gesetzen nur in der Nähe des absoluten Nullpunktes vorkommt. D. h., nur diejenigen Atome verhalten sich diskontinuierlich, welche in einem solchen Zustande sind, zu welchem die sämtlichen Atome gelangen würden, wenn der ganze Körper nahezu auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt wäre, die übrigen folgen den Regeln der klassischen Physik. Betreffs der Natur der Diskontinuität sind verschiedene Hypothesen möglich. Nimmt man die Diskontinuität auch für die Absorption an, so sind ähnliche Formeln wie (I) und (II) abzuleiten.

2. Wenn man in dem genannten Sinne verfährt, erhält man endliche Formeln statt der Debyeschen unendlichen Reihe, welche für die Rechnung bequemer sind.

Berlin-Charlottenburg, 8. September 1923.

Berichtigung

zu der Arbeit von Fritz Weigert: Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte. II¹⁾.

Die erste Formel auf S. 234 muß heißen

$$A = 100 \frac{J_0 - J}{J_0} \quad \text{statt} \quad A = 100 \frac{J_0 - J}{J}.$$

¹⁾ ZS. f. Phys. 18, 232—237, 1923.

Zur Theorie des Magnetons.

Von A. Sommerfeld in München.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1923.)

Bekanntlich hat W. Pauli¹⁾ zuerst den Gedanken durchgeführt, daß bei der Berechnung paramagnetischer Suszeptibilitäten die räumliche Quantelung zu berücksichtigen sei. Während die Langevin'sche Theorie gleichmäßige Orientierung im Raume annimmt, gibt es bei räumlicher Quantelung nur diskrete von der Quantenzahl abhängige zulässige Orientierungen. Pauli vermutet, daß auf diese Weise die Weiss'schen Magnetonzahlen auf kleine ganze Vielfache der quantentheoretischen Einheit („Bohr'sches Magneton“)

$$M_1 = \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

zurückgeführt werden können. Er zeigt dies im Falle von NO und O₂ und findet ungefähr ein bzw. zwei Bohr'sche Magnetonen — wobei allerdings die Übertragung der für Atome abgeleiteten Orientierungsregel auf Molekeln problematisch bleibt.

Paulis Rechnung ist der räumlichen Quantelung²⁾ des Wasserstoffatoms, d. h. dem normalen Zeemaneffekt nachgebildet, mit dem Unterschiede, daß das magnetische Nullniveau³⁾, welches der zur Feldrichtung senkrechten Lage des magnetischen Momentes entspricht, nicht mitgezählt wird.

Kürzlich wurde nun die Paulische Formel von Epstein⁴⁾ und Gerlach⁵⁾ angewandt auf die paramagnetischen Ionen der vierten Periode (Cr bis Cu). Beide Verfasser kommen unabhängig voneinander zu dem Ergebnis, daß auch hier die nach Langevin in Weiss'schen Einheiten gerechneten Magnetonzahlen sich auf kleine Vielfache der Bohr'schen Einheit reduzieren. Dieses Ergebnis habe ich dadurch gestützt⁶⁾, daß ich die von Epstein und Gerlach ermittelten Magnetonzahlen mit den „spektroskopischen Magnetonen-

¹⁾ Phys. ZS. **21**, 615, 1920.

²⁾ Die betreffenden Figuren sind zum ersten Male mitgeteilt in Phys. ZS. **17**, 491, 1916.

³⁾ Die Fortlassung des Nullniveaus ist berechtigt beim Starkeffekt von H und hierfür von Bohr begründet.

⁴⁾ Science **57**, Nr. 1479, Mai 1923.

⁵⁾ Phys. ZS. **24**, 275, 1923.

⁶⁾ Ebenda 1923. Im folgenden als „vorangehende Arbeit“ zitiert.

zahlen“ verglich, die sich für das neutrale Cr- und Mn-Atom aus der Theorie der „inneren Quantenzahlen“ ergeben haben. Ich bemerkte aber bereits, daß die Paulische Formel einer Korrektur bedarf, wenn sie auf Nichtwasserstoffatome angewandt werden soll, d. h. auf Atomzustände, die sich im Zeemaneffekt anomal verhalten. In einem Briefwechsel mit Herrn Pauli ergab sich, daß dieser die Notwendigkeit der betreffenden Korrektur seinerseits gleichzeitig bemerkt hatte.

Im folgenden leite ich die Korrektur und ihren Einfluß auf die betreffenden Magnetonzahlen ab (§ 1). Sodann bespreche ich die schöne Regelmäßigkeit, die sich nunmehr in der Verteilung der Magnetonzahlen über das in Rede stehende Gebiet des periodischen Systems ergibt (§ 2).

1. Reduktionsformel bei anomaler räumlicher Orientierung. Die anomalen Zeemaneffekte zerfallen nach Landé in zwei Klassen; die eine umfaßt die geradzahligen Terme (Dublett-, Quartett-... Systeme), die andere die ungeradzahligen Terme (Triplett-, Quintett-... Systeme). Für jene sind¹⁾ die inneren und magnetischen Quantenzahlen j und m halbzahlig, für diese ganzzahlig. Immer ist $|m| \leq j$ und Δm ganzzahlig. m ist die Projektion von j auf die Feldrichtung. Wir haben hiernach die beiden folgenden Typen räumlicher Quantelung ($j = 5/2$ und $j = 3$ sind beispielsweise gewählt):

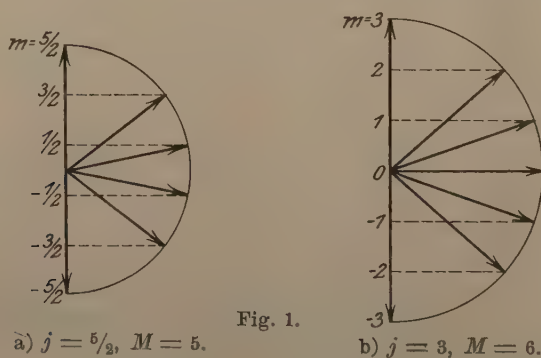


Fig. 1.

Die Pfeile bedeuten die verschiedenen quantentheoretisch möglichen Lagen von j ; die Feldrichtung geht in der Figur von unten

¹⁾ Dies ist die einfachste Deutung des magneto-optischen Tatbestandes, die ich vertrete. Landé und zum Teil auch Bohr vertraten einen anderen Standpunkt, indem sie z. B. die Stellung des j -Vektors parallel zum Felde ausschließen. Es möge aber betont werden, daß alles Folgende von dieser speziellen Deutung unabhängig ist und sich nur auf die empirisch gesicherten Ergebnisse der Zeemaneffekt-Analyse stützt.

nach oben. Bedeutet ϑ den Winkel zwischen j und der Feldrichtung, so ist allgemein

$$\cos \vartheta = \frac{m}{j} \quad (2)$$

Bei b) gehört, wie die Figur zeigt, das Nullniveau ($m = 0$) zu den quantentheoretisch erlaubten Orientierungen, bei a) scheidet es, ebenso wie alle ganzzahligen m -Werte, aus.

Bei der Frage nach den paramagnetischen Momenten der Ionen und Atome handelt es sich um unangeregte Zustände. Wir nehmen an¹⁾, daß diese dem s -Term entsprechen und schreiben $j = j_s$. Das magnetische Moment M eines s -Zustandes folgt allgemein aus Landés Aufspaltungsfaktor $g = 2$ beim s -Term (vgl. die vorangehende Arbeit) zu:

$$M = 2j_s, \quad (3)$$

wenn wir dasselbe als Vielfaches von M_1 , Gleichung (1), ausdrücken. In Fig. 1a ist daher $M = 5$, in Fig. 1b $M = 6$. Allgemein gilt: Bei ungerader Magnetonzahl (j halbzahlig) geschieht die räumliche Orientierung nach dem Typus a), bei gerader Magnetonzahl (j ganzzahlig) nach dem Typus b).

Wir schreiben für die Beispiele unserer Figur die Werte von $\cos \vartheta$, Gleichung (2), an:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fig. 1a, } M = 5, \cos \vartheta = \pm 1, \pm \frac{3}{5}, \pm \frac{1}{5}, \\ \text{Fig. 1b, } M = 6, \cos \vartheta = \pm 1, \pm \frac{2}{3}, \pm \frac{1}{3}, 0. \end{array} \right\} \quad (4)$$

Beim normalen Zeemaneffekt dagegen wäre $M = j$; deshalb rechnet Pauli in denselben beiden Fällen mit den folgenden Werten von $\cos \vartheta$ — wobei in etwas willkürlicher Weise der Wert $\cos \vartheta = 0$ gestrichen wird:

$$\left. \begin{array}{l} M = 5, \cos \vartheta = \pm 1, \pm \frac{4}{5}, \pm \frac{3}{5}, \pm \frac{2}{5}, \pm \frac{1}{5}, \\ M = 6, \cos \vartheta = \pm 1, \pm \frac{5}{6}, \pm \frac{4}{6}, \pm \frac{3}{6}, \pm \frac{2}{6}, \pm \frac{1}{6}. \end{array} \right\} \quad (5)$$

Wir haben zu zeigen, daß trotz dieser wesentlich voneinander abweichenden Rechnungsart das Schlußresultat bei Pauli und uns nicht wesentlich verschieden ist. Worauf es ankommt, ist das quadratische Mittel von $\cos \vartheta$, welches wir mit $f = \overline{\cos^2 \vartheta}$ bezeichnen.

¹⁾ Bei den Erden Al, In, Tl ist der unangeregte Zustand bekanntlich nicht der des s -Termes.

Die auf diskontinuierliche Orientierung ausgedehnte Langevinsche Theorie ergibt nämlich, wie Pauli zeigt, für die Curiesche Konstante C :

$$C = \frac{M^2}{R \cos^2 \vartheta}. \quad (6)$$

Um einen Begriff der numerischen Verhältnisse zu geben, rechnen wir f für die Beispiele $M=5$ und $M=6$ nach (4) und (5) aus:

nach (4)

$$M=5 \quad f = \frac{2 \left[1^2 + \left(\frac{3}{5} \right)^2 + \left(\frac{1}{5} \right)^2 \right]}{6} = \frac{7}{15}$$

$$M=6 \quad f = \frac{2 \left[1^2 + \left(\frac{2}{3} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \right)^2 \right]}{7} = \frac{4}{9}$$

nach (5)

$$f' = \frac{2 \left[1^2 + \left(\frac{4}{5} \right)^2 + \left(\frac{3}{5} \right)^2 + \left(\frac{2}{5} \right)^2 + \left(\frac{1}{5} \right)^2 \right]}{10} = \frac{11}{25}$$

$$f' = \frac{2 \left[1^2 + \left(\frac{5}{6} \right)^2 + \left(\frac{4}{6} \right)^2 + \left(\frac{3}{6} \right)^2 + \left(\frac{2}{6} \right)^2 + \left(\frac{1}{6} \right)^2 \right]}{12} = \frac{91}{216}$$

Verhältnis (4):(5)

$$\frac{35}{33} = 1 + \frac{2}{33}$$

$$\frac{96}{91} = 1 + \frac{5}{91}$$

Allgemein ergibt sich folgendes:

Typus b). $M=2n$. Unser Verfahren:

$$f = \frac{2 \left[1^2 + \binom{n-1}{n}^2 + \binom{n-2}{n}^2 + \cdots + \binom{2}{n}^2 + \binom{1}{n}^2 \right]}{2n+1} = \frac{2 S_n}{n^2(2n+1)},$$

mit der Abkürzung¹⁾:

$$S_n = \sum_{\nu=1}^n \nu^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6},$$

¹⁾ Man beweist die Formel für S_n etwa so: aus

$$(\nu+1)^3 - \nu^3 = 3\nu^2 + 3\nu + 1$$

folgt durch Summation von 1 bis n

$$(n+1)^3 - 1 = 3 S_n + 3 \frac{n(n+1)}{2} + n,$$

und hieraus

$$3 S_n = n^3 + \frac{3n(n+1)}{2} - n = \frac{1}{2} n(n+1)(2n+1).$$

also

$$f = \frac{1}{3} \frac{n+1}{n}. \quad (7)$$

Dagegen nach Paulis Verfahren:

$$\left. \begin{aligned} f' &= \frac{2 \left[1^2 + \left(\frac{2n-1}{2n} \right)^2 + \left(\frac{2n-2}{2n} \right)^2 + \cdots \left(\frac{2}{2n} \right)^2 + \left(\frac{1}{2n} \right)^2 \right]}{4n} \\ &= \frac{S_{2n}}{(2n)^3} = \frac{1}{3} \frac{(2n+1)(4n+1)}{8n^2}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Als Verhältnis folgt:

$$\frac{f}{f'} = \frac{8n(n+1)}{(2n+1)(4n+1)} = 1 + \frac{(2n-1)}{(2n+1)(4n+1)}. \quad (9)$$

Typus a). $M = 2n + 1$. Unser Verfahren liefert:

$$\begin{aligned} f &= \frac{2 \left[1^2 + \left(\frac{2n-1}{2n+1} \right)^2 + \cdots \left(\frac{3}{2n+1} \right)^2 + \left(\frac{1}{2n+1} \right)^2 \right]}{2n+2} \\ &= \frac{S_{2n-1} - 4S_n}{(n+1)(2n+1)^2} = \frac{1}{3} \frac{2n+3}{2n+1}. \end{aligned}$$

Dies stimmt mit (7) überein, wenn man dort $2n$ durch $2n+1$ ersetzt. Ebenso ergibt sich f' und f/f' aus (8) und (9). Zusammenfassend, für gerade und ungerade M , können wir also schreiben:

$$f = \frac{1}{3} \frac{M+2}{M}, \quad (10)$$

$$f' = \frac{1}{3} \frac{(M+1)(2M+1)}{2M^2}, \quad (10a)$$

$$\frac{f}{f'} = 1 + \frac{M-1}{(M+1)(2M+1)}. \quad (10b)$$

Das Verhältnis f/f' weicht von 1 immer nur um einige Prozente ab; für $M=1$ ergibt sich überdies nach (10b) genau $f=f'$. Von da aus versteht man, daß Epstein und Gerlach trotz der ungenauen Paulischen Formel zu einer guten Übereinstimmung mit den Beobachtungswerten gelangen konnten.

Wir hätten nun weiterhin so vorgehen, daß wir in (6) für $\cos^2 \vartheta$ unser f einführen und aus den Beobachtungen der Curieschen Konstanten die magnetischen Momente M in quantentheoretischen Einheiten berechnen. Statt dessen wollen wir lieber, nach dem Vorgange von Pauli, diejenigen Magnetonzahlen, in Weiss'schen Einheiten und nach der Langevin-Weiss'schen Art berechnet, angeben,

welche unserem M äquivalent sind, und zwar sowohl nach der Paulischen wie nach unserer korrigierten Rechnung. Wir nennen die ersteren p' , die letzteren p . Aus (6) und (10a) folgt die von Pauli und Gerlach benutzte Formel:

$$p' = \sqrt{(M+1)(M+\frac{1}{2})}. \quad (11)$$

Ebenso folgt aus (6) und (10)

$$p = p' \sqrt{\frac{f}{f'}} = \sqrt{M(M+2)}. \quad (12)$$

Die numerischen Werte von p' entnehmen wir im wesentlichen der Tabelle von Gerlach, i. e., die p berechnen wir daraus durch Multiplikation mit $\sqrt{f/f'}$, vgl. (12) und (10b).

Tabelle 1.

M	1	2	3	4	5
p'	8,6	13,6	18,6	23,6	28,6
p	8,6	14,1	19,2	24,4	29,4

Nach der These von Weiss sollen die p ganzzahlig sein, und zwar kommen zufolge der sorgfältigen Durcharbeitung des Materials von B. Cabrera¹⁾ folgende p -Werte in Betracht:

Tabelle 2.

- $p = 9, \text{Cu}^{++}$
 $= 16, (13), (17) \text{Ni}^{++}$
 $= 19, \text{Cr}^{+++}$
 $= 24, \text{Cr}^{++} (\text{Mn}^{+++})$
 $= 25, \text{Co}^{++} (\text{nach brieflicher Mitteilung von Herrn Cabrera})$
 $= 29, \text{Mn}^{++}, \text{Fe}^{+++}$

Mit Epstein und Gerlach meine ich, daß es kein Zufall sein kann, wenn unsere Rechnung aus allen Zahlen zwischen 1 und 30 gerade fünf Werte (vgl. die letzte Zeile unserer Tabelle 1) herausgreift, die denen der Tabelle 2 auffallend nahe liegen. Auch in der Pd- und Pt-Gruppe kehren ähnliche Zahlen wieder. Man bemerke dabei, daß unsere korrigierten p -Werte den Cabreraschen im allgemeinen noch näher liegen als die unkorrigierten Paulischen. Selbstverständlich ist unsere Meinung, daß in Wirklichkeit nicht die p , sondern die M ganzzahlig sind und daß die Genauigkeit der Messungen von Herrn Cabrera etwas überschätzt sein dürfte. Daß sich in Lösungen und festen Salzen überhaupt eine strenge Orientierung ausbilden kann, ist natürlich, wie Gerlach hervorhebt, sehr

¹⁾ Journ. de phys. 3, 443, 1922.

verwunderlich. Wir würden es begreiflich finden, wenn statt der strengen eine durch Zusammenstöße oder Kristallkräfte gestörte Orientierung stattfinden würde, und würden damit kleine Abweichungen von den p -Werten unserer Tabelle 1, wenn solche sicher nachgewiesen wären, erklären können. Solche Abweichungen würden aber sicher nicht dazu führen, daß die p -Werte ganzzahlig werden.

2. Verteilung der Magnetonzahlen über das periodische System¹⁾. Wir beginnen mit den Grenzpunkten des Paramagnetismus, dem Argonatom einerseits, dem die Ionen K^+ und Ca^{++} entsprechen, und dem Cu^+ -Ion andererseits. Für diese haben wir $M = 0$. Vgl. Fig. 2. Am Kopf derselben stehen die Ordnungszahlen und die

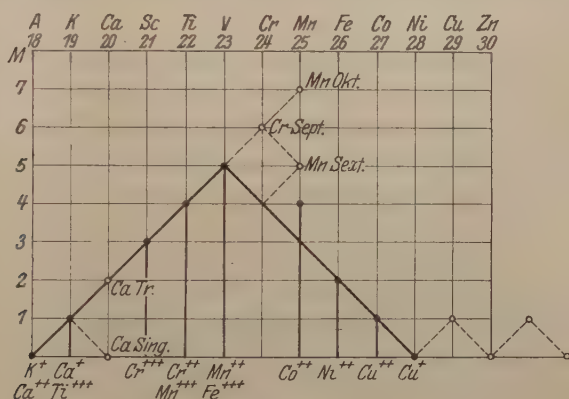


Fig. 2.

neutralen Atome, am Fuße die Ionen; die Ordinaten bedeuten Magnetonzahlen M .

Das Ca^+ -Ion hat, ebenso wie das neutrale K-Atom und das analoge Ag-Atom, zweifellos $M = 1$. Auf denselben Wert schließt Gerlach für Ti^{+++} nach Messungen von Wedekind an $TiCl_3$. Aus dem vorigen Paragraphen entnehmen wir, daß auch Cu^{++} $M = 1$ hat.

Für Ni^{++} tragen wir mit einiger Unsicherheit $M = 2$ auf. (Die besten Messungen ergeben nicht $p = 14$, was $M = 2$ entsprechen würde, sondern $p = 16$ und darüber.) Cr^{+++} hat $M = 3$, Cr^{++} und Mn^{+++} hat $M = 4$, Fe^{+++} und wohl auch Mn^{++} gibt $M = 5$. Wir sehen, wie die Linie des Ionenmagnetismus ansteigt bis Fe^{+++} , um dann wieder in gleicher Neigung abzufallen!

¹⁾ Vgl. W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 261, 1916. Der von Kossel aufgestellte „magnetische Verschiebungssatz“ bestätigt sich in Fig. 2 durch das Zusammenfallen der Punkte für Cr^{++} und Mn^{+++} , Mn^{++} und Fe^{+++} , Ca^+ und Ti^{+++} .

Der einzige gut begründete Punkt, der herausfällt, ist Co^{++} mit $p = 25$ (frühere Angabe 24); beide Zahlen entsprechen (vgl. Tab. 1) etwa gleich gut unserem $M = 4$. Im Gegensatz dazu würden wir nach der sonstigen Regelmäßigkeit der Figur $M = 3$ erwarten. Besonders aus folgendem Grunde ist $M = 4$ für Co^{++} verwunderlich: Im periodischen System findet ein regelmäßiger Wechsel zwischen geradzahligem und ungeradzahligem Termen und dementsprechend zwischen ungeraden und geraden Magnetonzahlen statt. Fe hat ungeradzahlige Terme (Triplet- und Quintett-Terme sind nachgewiesen). Seine Magnetonzahl soll daher gerade sein; in Übereinstimmung damit ist die von Fe^{+++} ungerade, nämlich $M = 5$. Wie in der vorangehenden Arbeit besprochen, ändert sich nämlich bei Abtragung je eines Elektrons die Magnetonzahl notwendig um ± 1 . Die Spektren von Kobalt sind noch nicht geklärt, sie werden zurzeit von Meggers auf Multipletts untersucht. Wir erwarten nach dem allgemeinen Wechselsatz seine Terme als geradzahlig. Also müßte seine Magnetonzahl und die von Co^{++} ungerade sein. Die Magnetonzahl $M = 4$ würden wir nicht bei Co^{++} , sondern bei Co^{+++} erwarten.

Während die ausgefüllten Punkte der Figur Ionen bedeuten, haben wir die Magnetonzahlen der neutralen Atome durch leer gelassene kleine Kreise bezeichnet. Diese Zahlen ergeben sich zwar nicht aus magnetischen, wohl aber mit größter Präzision aus spektroskopischen Beobachtungen, nämlich aus den inneren Quantenzahlen der betreffenden Grundterme. Die punktierten Linien der Figur zeigen an, wie der magnetische Zustand der Ionen in den der neutralen Atome übergeht. Z. B. hat bei Ca der unangeregte S-Term des Singulett-systems $j = 0$ und daher auch $M = 0$. Der angeregte Ca-Triplett-s-Term dagegen hat $j = 1$, also $M = 2$ [vgl. Gl. (3)]; er liegt auf der ausgezogenen Ionenlinie unserer Figur.

Wie in der vorangehenden Arbeit begründet wurde, gehört der Grundterm des neutralen Cr (Septett-s-Term) zu $M = 6$; wir kommen zu ihm, indem wir den aufsteigenden Ast unserer Ionenlinie (punktiert) verlängern. Ferner gehört der stabile Grundterm des neutralen Mn (Sextett-Term) zu $M = 5$; ob wir zu diesem Punkte, ausgehend von Mn^{++} , $M = 5$, über $M = 4$ oder $M = 6$ zu gehen haben, blieb in der vorangehenden Arbeit unentschieden; in der Figur sind beide Wege eingezeichnet, ebenso der Punkt $M = 7$, der dem angeregten Oktett-s-Zustande von Mn entspricht.

Am rechten Ende der Figur deuten wir an, wie wir uns den Verlauf der magnetischen Momente in den magnetisch abgeschlossenen Teilen des periodischen Systems denken. Nur bei den Atomen gerader

Ordnungszahl (ungeradzahliger Termcharakter) ist $M = 0$ möglich. Bei denjenigen ungerader Ordnungszahl (geradzahligen Termcharakter) ist, auch wenn sie magnetisch so sehr wie möglich ausgeglichen sind, die kleinstmögliche Magnetonenzahl $M = 1$.

Es wird sehr interessant sein, die entsprechende Figur für die Nähe der anderen Triaden und besonders für die seltenen Erden kennenzulernen.

Nachtrag. Herr Gerlach stellte mir freundlichst die Korrekturen seines Berichtes für die „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften II“ zu. In diesem gibt er auf S. 139 eine mit unserer Fig. 2 wesentlich identische Darstellung. Demselben Bericht habe ich den Hinweis auf Ti^{+++} entnommen.

Über mehrfache Glimmlichter (Aureolen).

Von **R. Seeliger** und **G. Mierdel** in Greifswald.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1923.)

In der Literatur über die Glimmentladung sind verschiedentlich Beobachtungen über negative Glimmlichter erwähnt, die sich aus zwei oder drei verschieden gefärbten Zonen zusammensetzen; eine Zusammenstellung darüber findet man in dem Handbuchartikel von Gehlhoff über die Glimmentladung¹⁾. Weitere Beachtung und Verwertung zu theoretischen Schlüssen scheinen aber diese Beobachtungen bisher nicht gefunden zu haben, obgleich es sich zum Teil um farbenprächige und auffallende Erscheinungen handelt und eine Deutung derselben zunächst manchen Schwierigkeiten begegnet. Soweit die Ergebnisse einer genaueren spektroskopischen Untersuchung uns mehr als ein spezielles Interesse zu haben und für die Theorie des negativen Glimmlichts im allgemeinen wichtig zu sein scheinen, soll im folgenden kurz über dieselben berichtet werden; insbesondere haben sich dabei interessante Zusammenhänge mit den Vorstellungen ergeben, die Franck und seine Mitarbeiter in einer Reihe wichtiger Arbeiten über angeregte metastabile Atomzustände und die Molekülbildung in Edelgasen entwickelt haben²⁾.

1. Streng genommen ist jedes Glimmlicht auch in einem einheitlichen elementaren Gas optisch nicht homogen, da sich die Glimmsäume der den einzelnen Trägern zukommenden Lichtemissionen nach der von dem einen von uns früher aufgefundenen Glimmsaumregel räumlich hintereinanderreihen; bei subjektiver Betrachtung tritt diese Feinstruktur des Glimmlichts jedoch nicht in Erscheinung und zeigt sich erst bei der spektroskopischen Analyse. Im allgemeinen findet nur in Gemischen von Gasen, und zwar in solchen von stark voneinander verschiedenen Anregungsspannungen eine räumliche Trennung statt, die der unmittelbaren Beobachtung zugänglich ist. Wie Gehlhoff l. c. bereits vermutet hat, liegt dann das Glimmlicht des leichter anregbaren Gases außen und umhüllt das Glimmlicht des schwerer anregbaren, wofür unten noch Belege im einzelnen gegeben werden.

¹⁾ Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. **3**, 868, 1923.

²⁾ Am wichtigsten für das Folgende: ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920 und **4**, 89, 1921.

Die Vorgänge, die zu dieser Trennung der Emission führen, kann man sich in großen Zügen etwa folgendermaßen vorstellen und daraus die Bedingungen für das Auftreten der eigentlichen mehrfachen Glimmlichter (Aureolen) entnehmen. An der Grenze des Kathodendunkelraumes fließt in das Glimmlicht ein Strom negativer Elektronen, deren Geschwindigkeiten zwischen dem Wert Null und einer dem Kathodenfall entsprechenden maximalen Grenzgeschwindigkeit verteilt sind; diese primären Elektronen werden im Glimmlicht absorbiert, diffundiert und abgebremst, wobei sich nach einer genaueren Analyse die Geschwindigkeitsverteilung zugunsten der höheren Geschwindigkeiten verschiebt. Über diesen mit wachsender Entfernung von der Kathode an Intensität verhältnismäßig rasch abnehmenden Strom primärer Elektronen lagert sich ein Strom von sekundären, im Glimmlicht durch Stoß gebildeten Elektronen und ein Gewirr diffuser und rückdiffundierter Elektronen, die ihre Geschwindigkeiten in dem schwachen Feld des Glimmlichts erhalten haben; ihre Geschwindigkeit ist klein im Vergleich zu der Geschwindigkeit der primären Elektronen. Über die Geschwindigkeitsverteilung aller im Glimmlicht sich bewegenden Elektronen läßt sich allgemein nichts aussagen; sie hängt ab von der Größe des Kathodenfalls, von den Partialdrucken und von den Anregungsspannungen sowie den Absorptionskoeffizienten der beteiligten Gase. Man kann sich Verhältnisse konstruieren, für welche in den von der Kathode entfernten Teilen des Glimmlichts bis in den Faradayschen Dunkelraum hinein die schnelleren Elektronen überwiegen, und andererseits solche, für die in den genannten Teilen des Glimmlichts fast nur langsame Elektronen vorhanden sind. Für den ersteren Fall hat der eine von uns gelegentlich einer früheren Untersuchung über die Lichtemission des Glimmlichts ein Beispiel gegeben¹⁾, während der letztere bei der Aureolenbildung eine Rolle spielt und deshalb etwas genauer betrachtet werden soll. Geht nämlich die Entladung in einem Gemisch zweier Gase mit stark voneinander verschiedenen kleinsten Anregungsspannungen vor sich und ist das leichter anregbare Gas nur in geringer Menge in dem Gemisch vorhanden, so kann, und zwar am deutlichsten in einem Gemisch zweier Edelgase, folgendes eintreten. Die Energie der schnellen in das Glimmlicht eintretenden Elektronen wird im Glimmlicht durch die anregenden und ionisierenden Zusammenstöße, die in der überwiegenden Mehrzahl mit dem Atom des Gases I (von höherer Anregungsspannung) erfolgen, aufgezehrt bis auf einen Restbetrag, der kleiner ist als die kleinste

¹⁾ R. Seeliger, Ann. d. Phys. 67, 352, 1922.

Anregungsspannung des Gases I, jedoch größer sein kann als die des Gases II, so daß in einiger Entfernung von der Kathode nur noch primäre Elektronen vorhanden sind, die das Gas I nicht mehr, wohl aber noch das Gas II anzuregen vermögen. Für die sekundären Elektronen, die im Glimmlicht gebildet werden, gelten dieselben Überlegungen, die Franck und Hertz¹⁾ in ihrer bekannten Arbeit über das Intensitätsverhältnis der Spektren angestellt haben; vereinfacht werden die Verhältnisse und zugleich in den äußeren Glimmlichtteilen noch verschoben zugunsten der Emission des Gases II, wenn der gesamte Potentialfall im Glimmlicht die Anregungsspannung des Gases I überhaupt nicht erreicht. Wir werden zusammenfassend zu erwarten haben, daß die Frequenzen von Gas I mit einer nach außen schnell abklingenden Intensität erscheinen, die des Gases II jedoch viel weiter nach außen reichen; ob die letzteren ebenfalls monoton abnehmen oder erst noch zu einem starken Maximum ansteigen, ist schwerer zu übersehen und hängt außer von den Weglängengradienten in den einzelnen Glimmlichtteilen ab von der Gestalt der Anregungsfunktionen der Frequenzen von Gas II. Nennen wir zur Abkürzung den inneren Teil des Glimmlichts die Glimmschicht, den äußeren die Aureole, so haben wir also die folgende summarische Übersicht über die Emissionsverhältnisse:

Glimmschicht . . .	Frequenzen von I und II,
Aureole	Frequenzen von II.

Bezüglich der elektrischen Verhältnisse ist zu bemerken, daß in der Glimmschicht starke Ionisation durch Stoß stattfindet, während in der Aureole, wenn überhaupt, so jedenfalls sehr viel weniger Atome ionisiert werden; denn hier liegen die Verhältnisse bezüglich der Ionisation so, als ob nur das Gas II mit seinem kleineren Partialdruck vorhanden wäre. Im einzelnen hängen die Verhältnisse wieder von den Anregungsfunktionen des Gases II ab, worauf bereits Herr Schröter²⁾ in einer sehr interessanten Studie aufmerksam gemacht und als Beispiele zweier Gase von offenbar extremem Verhalten Quecksilber und Neon angeführt hat. Nach den obigen Anschauungen scheint uns die Aureole auch im Hinblick auf die Untersuchung von Herrn Schröter von Interesse zu sein, da wenigstens in dieser gerade die Verhältnisse herrschen würden, deren Realisierung Herr Schröter in seiner Elektronenstoßlampe anstrebt.

¹⁾ Franck und Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 213, 1916.

²⁾ Schröter, ZS. f. Phys. 15, 322, 1923.

2. Als Beispiele für die allgemeinen Ausführungen können drei Glimmlampen dienen, die im folgenden mit L_1 , L_3 und L_4 bezeichnet sind; die Diskussion gewisser Einzelheiten sei zunächst unberücksichtigt gelassen und auf den Abschnitt 4 verschoben. Die Untersuchung wurde in der üblichen Weise durch Abbildung eines Längsschnittes durch die Glimmschicht und die Aureole auf den Spalt des Spektrographen vorgenommen. L_1 war gefüllt mit He + etwa $\frac{1}{1000}$ Proz. Ne und zeigte eine Glimmschicht von rötlichgelber Farbe und ziemlich scharf begrenzter Dicke von etwa 2 mm, an die sich eine nach außen diffuse Aureole von schöner ziegelroter Farbe und etwa 1 cm Dicke anschloß. Die Spektrogramme ergaben in der Glimmschicht die recht vollständigen Linienspektren von Ne und He. Während aber die He-Linien an der Grenze von Glimmschicht und Aureole rasch abfielen, erstreckten sich die Ne-Linien mit nur langsam abnehmender Intensität durch die ganze Aureole hindurch. Spuren von Hg, die in ganz schwacher Emission von 4359 zum Vorschein kamen, verhielten sich qualitativ wie die Ne-Linien. L_3 enthielt He + Hg, letzteres über flüssigem Quecksilber, und zeigte subjektiv eine Glimmschicht von etwa derselben Farbe und Form wie L_1 , an die sich eine blaugrüne Aureole anschloß. Der spektroskopische Befund ergab auch hier, daß die He-Linien mit ziemlich steilem Abfall auf die Glimmschicht beschränkt waren, während die Hg-Linien auch noch die ganze Aureole erfüllten, und zwar mit einem starken Maximum etwa an der Grenze der Glimmschicht gegen die Aureole. L_4 enthielt He + 2 Proz. Ar und zeigte wieder dieselbe Glimmschicht wie L_1 und L_3 mit einer grünlichen Aureole; die He-Linien verhielten sich wie in den beiden anderen Lampen, die Ar-Linien erfüllten Glimmschicht und Aureole. Zusammenfassend lassen sich diese Befunde in Übereinstimmung mit den Ausführungen in Abschnitt 1 also darstellen durch die schematische Fig. 1, auf die wir unten noch einmal zurückkommen werden.

3. Eine Probe auf die Richtigkeit der hier entwickelten Deutung der doppelten Glimmlichter versuchten wir noch in folgender Weise vorzunehmen. Wenn die Unterschiede des optischen Verhaltens der Glimmschicht und der Aureole daher rühren, daß in der Glimmschicht schnelle und langsame Elektronen, in der Aureole nur langsame Elektronen die Lichtemission anregen, müßte dieser Unterschied verschwinden, wenn man an Stelle von Gleichstrom (220 Volt, etwa 2000 Ω Vorschaltwiderstand) kondensierte Spannungstöße verwendet. Denn bei derartigen hohen Momentanwerten der Spannung müßte infolge der hohen Momentanstromstärken der Kathodenfall weit in das

anomale Gebiet steigen und damit die Geschwindigkeit und Reichweite der primären Elektronen zunehmen zugleich mit der Ausbildung höherer Feldstärken im Glimmlicht. Wir benutzten deshalb zur Erregung der Lampen ein kleines Induktorium mit parallel liegender Leidener Flasche; die Lampen lagen in Serie mit einer Ventilröhre und einer Funkenstrecke. Wir fanden nun in der Tat, daß subjektiv der Unterschied zwischen Glimmschicht und Aureole verschwand oder nur noch ganz schwach bemerkbar war, und daß die Lampen fast vollständig erfüllt waren von einem nach außen abklingenden Leuchten,

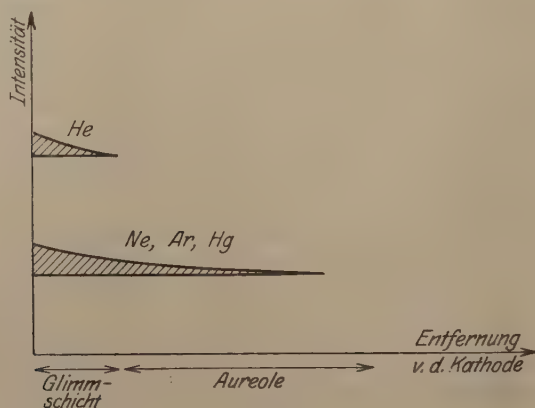


Fig. 1.

dessen Farbe ungefähr der der Glimmschichten bei Gleichstrom entsprach. Die Spektrogramme ergaben, daß die vordem kurzen He-Linien sich nun nicht merklich anders verhielten als die Linien von Ne, Ar oder Hg und mit diesen die ganze Lampe erfüllten.

In derselben Richtung liegt vielleicht die folgende Beobachtung. Lampen der Art von L_1 zeigen, wie oben beschrieben, eine ziegelrote Aureole, in der die Ne-Linien emittiert werden; nach langer Brenndauer aber wird die Farbe der Aureole häufig violett. Die spektroskopische Untersuchung ergab nun, daß diese Farbenänderung verursacht wird durch ein Zurücktreten der bekanntlich hauptsächlich im Rot und Orange liegenden Ne-Linien. Einen Hinweis zum Verständnis dieser Änderung ergab die Feststellung, daß die Lampen mit roter Aureole eine Brennspannung von etwa 180 Volt haben und daß durch langes Brennen die Brennspannung auf etwa 250 Volt steigt und dann zugleich die violette Aureole auftritt. Nebenbei sei hier die Bemerkung angeschlossen, daß man (unter leider nicht näher bekannten Verhältnissen) mitunter in Lampen sogar drei verschieden-

farbig leuchtende Schichten beobachten kann; so erhielten wir eine Lampe mit Füllung nach Art von L_1 , in welcher auf die rötlichgelbe Glimmschicht zunächst ein schmaler purpurfarbener Saum und auf diesen die ziegelrote Ne-Aureole folgte. Spektroskopisch verteilten sich die He-Linien, Ne-Linien und He-Banden auf diese drei Schichten in derselben Weise, wie dies oben in Abschnitt 2 für L_1 und L_2 beschrieben wurde.

4. Wir haben bisher eine Feststellung auf unserem Spektrogramm absichtlich nicht erwähnt, um die an Abschnitt 1 anschließende Dar-

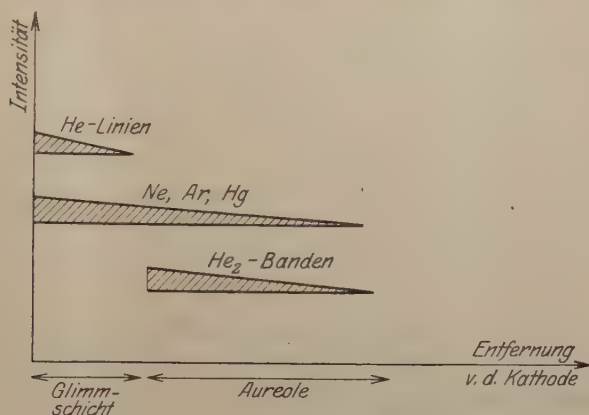


Fig. 2.

stellung der Beobachtungsergebnisse nicht unnötig zu komplizieren. Ausgangspunkt für diese nun zu besprechenden Beobachtungen war die Untersuchung einer Lampe L_2 , die mit reinstem He + Ne unter Verwendung einer Alkalizelle gefüllt worden war und die eine Glimmschicht von etwa derselben rötlich gelben Farbe wie die Lampen L_1 , L_3 und L_4 und eine purpurrote Aureole besaß. Die Spektrogramme zeigten ebenso wie die von L_1 die kurzen, auf die Glimmschicht beschränkten He-Linien und die langen, auch die Aureole erfüllenden Ne-Linien. Daneben aber traten nun eine Reihe von bandenartigen Linienkomplexen auf, die wir unschwer als die hervortretendsten Stellen des von Goldstein entdeckten Viellinien- oder Bandenspektrums des Heliums identifizieren konnten. [Sowohl der Wellenlänge nach (573, 465, 454, 443, 400; 514—410 fehlt wegen der für diese Farbe bestehenden Unempfindlichkeit der benutzten panchromatischen Platten), wie nach der Abschattierung teils nach Rot, teils nach Violett, teils nach beiden Seiten, wie sie bei der verhältnismäßig kleinen Dispersion unseres Apparates erschienen, konnten wir die Identität dieser Gruppen

mit den Goldsteinschen¹⁾ feststellen; man hat sie bekanntlich dem He_2 -Molekül zuzuschreiben.] Diese He_2 -Banden verhielten sich nun bezüglich der räumlichen Intensitätsverteilung insofern ganz ebenso wie die Linien der leichter anregbaren Gase, als sie die ganze Aureole erfüllten; ein wesentlicher und wichtiger Unterschied besteht aber darin, daß sie in der Glimmschicht nicht vorhanden sind, sondern etwa gerade dort ziemlich scharf erst einsetzen, wo die He-Linien verschwinden, wie dies in der schematischen Fig. 2 angegeben ist. Sie sind also allein auf die Aureole beschränkt.

Es lag nahe, nun auch in den anderen Lampen nach diesen Banden zu suchen. Wir konnten sie in derselben räumlichen Verteilung wie in L_2 , jedoch wesentlich schwächer als in dieser in L_1 auffinden, keine Spur davon aber in L_3 . Da nun L_1 Spuren von Hg, L_3 gesättigte Mengen von Hg enthält, scheinen die He_2 -Banden durch Gegenwart von Quecksilberdampf in ihrer Emission gehindert zu werden. Diese Folgerung wurde bestätigt durch den folgenden einfachen Versuch. Kühlte man L_3 durch Eintauchen in flüssige Luft ab, so verschwand die grünliche Hg-Aureole und an ihrer Stelle erschien sofort dieselbe purpurrote Aureole wie in L_2 . Im Spektrogramm verschwanden dementsprechend die Hg-Linien und es traten die He_2 -Banden auf. Neon hindert, wie der Befund an L_1 und L_2 zeigt, die Bandenemission nicht.

Von Interesse ist nun natürlich die Frage, wie sich diese Beobachtungen erklären lassen. Nach den von Franck (l. c.) entwickelten Vorstellungen kommen die He_2 -Banden dadurch zustande, daß zunächst zwei im angeregten komplanaren $1,5\text{ s}$ -Zustand befindliche He-Atome sich zu einem He_2 -Molekül vereinigen und dieses bei einem seiner gaskinetischen Zusammenstöße zur Lichtemission gebracht wird. Auf Grund dieser Annahmen scheint uns nun die folgende Deutung unserer Beobachtungen die wahrscheinlichste zu sein. Zunächst zeigt der spektroskopische Befund, daß in der Glimmschicht die vollständigen He-Spektren entwickelt sind, daß also dort sicher auch die metastabilen $1,5\text{ s}$ -Zustände erzeugt werden. Daß die He_2 -Banden trotzdem nicht zur Emission kommen, kann dann seinen Grund nur darin haben, daß die angeregten He-Atome verhindert werden, sich zu Molekülen zu vereinigen. Was die Vereinigung in der Glimmschicht verhindert, sind unseres Erachtens die dort in großer Menge wegen der starken Ionisation vorhandenen freien langsamen Elektronen, sei es nun, daß sich negative He-Ionen bilden oder daß durch Stöße zweiter Art die

¹⁾ Vgl. die Tafel von Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 402, 1913.

zweiquantige Energie der angeregten He-Atome dissipiert wird. Schwieriger ist zu verstehen, warum die Banden in der Aureole erscheinen. Diffusion von He_2 -Molekülen aus der Glimmschicht in die Aureole scheidet aus, sowohl weil nach dem vorher Gesagten in jener keine Molekülbildung stattfindet, als auch wegen der kleinen freien Weglänge solcher Moleküle, die unter den gegebenen Verhältnissen nur etwa 10^{-2} mm beträgt, so daß also nur Diffusion von angeregten Atomen aus der Glimmschicht in die Aureole mit dort erfolgreicher Vereinigung zu Molekülen und Bandenemission oder Bildung von angeregten Atomen und Vereinigung zu Molekülen in der Aureole selbst in Frage kommt. Die letztere Möglichkeit ist an sich recht wahrscheinlich, da die Anregungsspannungen von Ne und von He—1,5 s nahe beisammen liegen und andererseits die Ionisation und damit die Elektronendichte in der Aureole sehr viel geringer ist als in der Glimmschicht. Zugleich ergibt sich auf diesem Weg eine Erklärung für die Wirkung des Quecksilbers, da es in der Aureole im Gegensatz zu Ne die Bildung angeregter He-Atome wegen seiner viel kleineren Anregungsspannungen unterdrückt. Ebenso wie Hg müßte dann natürlich auch Ar wirken, und in der Tat fanden wir in L_4 auch bei Kühlung in flüssiger Luft die He_2 -Banden nicht in der Aureole; ob die Wirksamkeit von Hg verstärkt wird durch die Möglichkeit einer Bildung von (He—Hg)-Molekülen, können wir noch nicht entscheiden. Die folgende Beobachtung deutet aber vielleicht darauf hin, daß die erste der oben genannten Möglichkeiten, nämlich Diffusion angeregter He-Atome aus der Glimmschicht in die Aureole in geringem Grade noch mitspricht. In L_4 konnten wir bei Kühlung in flüssiger Luft feststellen (eine spektroskopische Analyse war nicht durchführbar), daß zwischen der rötlichgelben He-Glimmschicht und der nur dem Ar zuzuschreibenden grünlichen Aureole ein schwacher Saum von purpurroter Farbe lag. Daß eine solche Diffusion angeregter Atome aus der Glimmschicht in die Aureole aber nicht merklich mitspielt, zeigen vielleicht auch einige orientierende Versuche in einem starken Magnetfeld, angestellt mit Glimmlampen, die Aluminiumelektroden enthielten. Wurde durch ein solches die Glimmschicht zur Seite gedrängt und auf bestimmte Stellen der Kathodenoberfläche konzentriert, so wurde gleichzeitig die Aureole deformiert, und zwar so, daß sie jeweils nur dort ansetzte, wo auch die Glimmschicht vorhanden war.

Die vorgeschlagene Deutung unserer Beobachtungen ermöglicht nun, wenn richtig, einige Rückschlüsse auf die Gestalt der Anregungsfunktion. Da die Ionisierungsspannung des Neons bei etwa 20 Volt, die Anregungsspannung von He—1,5 s nach Franck und Knipping (l. c.)

bei etwa 20,5 Volt liegt, ist die Aureole in der angegebenen Form nur zu erklären, wenn die Ausbeute der 20 Volt-Stöße groß ist im Vergleich zu den bei kleineren Anregungsspannungen liegenden Ausbeuten in der Anregung der einzelnen Ne-Linien; dies ist durchaus in Übereinstimmung mit dem auch von Herrn Schröter vermerkten Befund von Holst und Osterhuis¹⁾. Ferner aber muß man auch annehmen, daß die Ausbeute der 20,5 Volt-Stöße groß ist im Vergleich zur Ausbeute der bei höheren Voltzahlen erfolgenden Anregungen von He-Linien (bis zu 25,3 Volt = Ionisierungsspannung des Heliums). Aus der Fig. 3 und 4 in der genannten Arbeit von Franck und Knipping scheint uns dies ebenfalls deutlich hervorzugehen, so daß in der Tat unsere Schlüsse bis in alle Einzelheiten berechtigt sein dürften und uns unsere einfachen Beobachtungen ein gutes Beispiel dafür zu sein scheinen, wie sich scheinbar abliegende und unbeachtete Erscheinungen mit Hilfe der neueren quantentheoretischen Vorstellungen entwirren und verständlich machen lassen. Von Bedeutung sind diese Feststellungen für das Verständnis der Emissionsbedingungen der He₂-Banden in der positiven Säule einer Glimmentladung, weil sie zeigen, daß hohe Stromdichte durchaus nicht unbedingt notwendig ist; wichtiger ist eine genügende Größe des Weglängengradienten und eine genügend kleine Elektronendichte.

5. Eine eigentümliche Erscheinung beobachteten wir an L_2 , nicht so ausgeprägt gelegentlich auch an den anderen Lampen. Zündet man die Lampe, so erscheint die Aureole nicht wie die Glimmschicht zugleich mit dem Anlegen der Spannung, sondern sie benötigt zu ihrer Ausbildung einige Zeit (nach Beobachtung mit der Stoppuhr etwa 1 bis 2 sec), und zwar scheint die Aureole mit endlicher Geschwindigkeit von innen nach außen aus der Glimmschicht herauszuwachsen. Diese allmähliche Ausdehnung der Aureole zeigt sich nun nicht bei jedem Zünden, sondern nur, wenn seit dem letzten vorhergehenden Brennen eine lange Pause (von mindestens etwa 24 Stdn.) verstrichen ist. Dies letztere deutet darauf hin, daß durch die Entladung in der Lampe der Aureolenbildung günstige Veränderungen vor sich gehen, die erst in verhältnismäßig langer Zeit zurückgehen. Was diese Ausbildung der Aureole anlangt, so glauben wir sie nämlich nicht in dem Sinne deuten zu müssen, daß die Aureole nun wirklich allmählich aus der Glimmschicht hervorwächst; es ist vielmehr auch möglich, daß die Aureole gleichzeitig in allen Entfernungen von der Glimmschicht erscheint, daß sie aber allmählich

¹⁾ Holst u. Osterhuis, *Physica* 1, 78, 1921. Vgl. *Phys. Ber.* 2, 1095, 1921.

an Intensität zunimmt. Da die Intensität der inneren Teile stets größer ist als die der äußeren, kann dann aus bekannten physiologischen Gründen (Zeitdifferenz zwischen Reiz und Empfindung um so größer, je schwächer der Reiz ist u. dgl.) der subjektive Eindruck der beschriebene einer allmählichen räumlichen Ausbreitung sein. Zu einer Erklärung der Erscheinung bieten sich viele Möglichkeiten und es sind dabei prinzipiell wichtige Aufschlüsse kaum zu erwarten, so daß wir von einer ausführlicheren Diskussion absehen. Hingewiesen sei nur auf die Möglichkeit, daß durch die Entladung Spuren von spektroskopisch nicht mehr nachweisbaren Verunreinigungen in die Gasfüllung eintreten, die dann in langer Ruhezeit wieder verschwinden, wie sie auch bei kürzlich¹⁾ hier untersuchten Hysteresiserscheinungen der Glimmentladung eine Rolle spielen. Dadurch können statische Ladungen an den Glaswänden, ein Kathodensprung u. dgl. entstehen, welche auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Aureole von Einfluß sind.

6. Einige Versuche sollten zum Schluß dazu dienen, den Einfluß von Verunreinigungen auf die Aureolenbildung festzustellen. Wir benutzten zu diesem Zweck eine Glimmlampe der gewöhnlichen Form, die durch ein Ansatzrohr mit der Pumpenanlage verbunden werden konnte. Füllte man die Lampe ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit spektralreinem He + Ne-Gemisch, so war es für keinen Wert des Druckes oder Stromes möglich, die in L_1 oder L_2 oben beschriebenen Aureolen zu erhalten. Es zeigte sich lediglich ein schwacher blaugrüner Saum am Glimmlicht, auch wenn zwischen Lampe und Pumpe ein Kühlsack in flüssiger Luft lag. Die typische rote Aureole trat jedoch auf, wenn die Lampe vor dem Einfüllen des Gases im Paraffinbad längere Zeit auf etwa 150° erhitzt wurde (Erhitzung auf 100° hatte dieselbe, wenn auch weniger deutliche Wirkung) oder wenn andererseits die ganze Lampe in flüssige Luft tauchte und zwischen Lampe und Pumpe noch ein Kühlsack lag. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln trat, wie gesagt, stets nur der blaugrüne Saum auf, dessen Entstehung also einer die Aureole unterdrückenden minimalen Verunreinigung zugeschrieben werden muß; dafür spricht auch, daß eben dieser Saum auftrat und zugleich die Purpuraureole verschwand in der von der Studiengesellschaft hergestellten L_2 , wenn diese Lampe im Paraffinbad auf etwa 180° erhitzt wurde. Die spektroskopische Analyse dieses Saumes zeigte nun eine Reihe von Banden, die wir endlich identifizieren konnten als dieselben Banden, die Pluvinet und Baldet¹⁾

¹⁾ Pluvinet und Baldet, *Astrophys. Journ.* **34**, 89, 1911.

im Schweiß des Kometen Morehouse und neuerdings Merton und Johnson¹⁾ im Entladungsrohr bei niedrigen Drucken festgestellt und gewissen Kohlenstoffverbindungen zugeschrieben haben. Wir schließen daraus, daß schon geringe Verunreinigungen durch elektro-negative Gase die Aureolenbildung verhindern, eine Folgerung, die mit den vorhergehenden theoretischen Ansichten durchaus übereinstimmt und ihre Deutung in der Einschaltung von unelastischen Stößen unter die in der Glimmschicht stattfindenden elastischen bzw. erst oberhalb der Resonanzspannung unelastisch werdenden findet. In ähnlicher Weise müßte dann die Beimischung aller Gase wirken, die elektronegativ sind oder eine kleine Resonanzspannung haben, wobei Elektronegativität oder Kleinheit der Resonanzspannung qualitativ in derselben Richtung wirken. Für die Wirkung von beigemischtem Quecksilberdampf wurde bereits oben ein Beispiel gegeben. Ähnlich verhält sich eine Beimischung von Ar zu He; die He₂-Banden und die Aureole verschwinden, wenn die Ar-Linien auftreten. Wasserstoff ist interessant und sein Verhalten ganz im Einklang mit der Theorie insofern, als geringe Beimischungen der Purpuraureole des Heliums nicht schädlich sind und das Balmerpektrum zugleich mit den He₂-Banden emittiert wird; die letzteren und die Aureole werden schwächer in dem Maße, wie durch zunehmenden H₂-Zusatz die Balmerlinien stärker werden. (Bemerkenswert ist hier vielleicht noch die Feststellung, daß die Viellinien nicht auftreten.) Quantitativ diese Dinge weiter zu studieren, schien uns nicht wichtig zu sein, da die Ausbildung der Aureolen außerdem noch von der Form der Kathode und der Form des Entladungsgefäßes abhängt. In demselben Gas, das in der Glimmlampe sehr schön ausgebildete Aureolen zeigte, erhielten wir in einem Entladungsrohr der üblichen zylindrischen Form mit Plattenkathode nur kümmerliche Andeutungen derselben. Am schönsten erscheinen die Aureolen dann, wenn sich die kathodischen Teile der Entladung möglichst ungehindert ausbreiten können und wenn das Feld im negativen Glimmlicht schwach ist, also z. B. bei einer frei inmitten eines größeren Gefäßes angebrachten kugelförmigen Kathode; auch diese Feststellungen scheinen uns durchaus in Übereinstimmung mit den oben dargelegten theoretischen Ansichten zu sein.

Auch die Abhängigkeit der Aureolen vom Gasdruck ergibt das theoretisch zu erwartende Bild. Bei kleinen Drucken ($<$ etwa 10 mm) ist die Aureole sehr ausgedehnt (z. B. bei 10 mm Druck Aureolendicke etwa 20 mm), nach außen unscharf begrenzt und in der Farbe

¹⁾ Merton und Johnson, Proc. Roy. Soc. **103**, 383, 1923.

nur wenig von der Glimmschicht verschieden. Mit zunehmendem Druck zieht sich die Aureole zusammen (z. B. bei 18 mm Druck Aureolendicke etwa 3 mm, bei 40 mm Druck etwa 2 mm). Die äußere Begrenzung wird schärfer und bei höheren Drucken ($>$ etwa 20 mm) ebenso scharf wie der Glimmsaum, und der Farbenunterschied gegen die Glimmschicht deutlicher; das Optimum in der Schönheit der Erscheinung liegt bei etwa 10 mm Druck.

Die Anregung zu dieser Arbeit sowie einzelne darin zum Ausdruck gekommene Gedankengänge verdanken wir der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, die uns auch die Lampen sowie einen Teil der verwendeten Apparate zur Verfügung gestellt hat. Ferner danken wir der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft für die Überlassung der erforderlichen Pumpen und einer Hochspannungsbatterie.

Greifswald, September 1923.

Kann die Bewegung eines Systems von s Freiheitsgraden mehr als $(2s - 1)$ -fach-periodisch sein¹⁾?

Von P. Ehrenfest in Leiden.

(Eingegangen am 2. Oktober 1923.)

§ 1. Es sei gestattet, im folgenden eine Vermutung zu formulieren, deren Widerlegung oder strenge Begründung bei passender mathematischer Schulung wahrscheinlich nicht allzu schwierig sein dürfte. Sollte sich diese Vermutung — eventuell in etwas modifizierter Form — als richtig erweisen, so würde sie für die Quantentheorie nicht ohne Bedeutung sein.

§ 2. Betrachte zunächst einen Massenpunkt, der sich in einer Ebene mit den kartesischen Koordinaten q_1, q_2 unter der Wirkung eines Kraftfeldes mit dem Potential $\Phi(q_1, q_2)$ bewegt [z. B. $\Phi = \alpha q_1^2 + \beta q_2^2 + \gamma(q_1^2 + q_2^2)^2$]. Gibt man dem Punkt einen endlichen Energiebetrag $T + \Phi = E$ mit, so möge er fortwährend in einem endlichen Gebiet der Ebene herumlaufen. — Der „Phasenpunkt“ des Systems durchläuft dabei im vierdimensionalen Raum der Koordinaten q_1, q_2 und der Momente p_1, p_2 eine Phasenbahn, die ganz in die dreidimensionale Energie-(Hyper-)Fläche $T(q, p) + \Phi(q) = E$ eingebettet ist. Falls die Bewegung einfach-periodisch ist, ist die Phasenbahn eine geschlossene Kurve; andernfalls kommt der Phasenpunkt im Laufe seiner Bewegung jedem Punkte eines zweidimensionalen Gebietes G_2 oder selbst dreidimensionalen Gebietes G_3 beliebig nahe. Der letztere Fall liegt vor, falls die Bewegung „quasi-ergodisch“²⁾ ist.

¹⁾ Vgl. Verslagen Amsterdam 29, IX, 1923.

²⁾ L. Boltzmann (Sitzber. Wien. Akad. 63, 679, 1871 = Abhandl. I, S. 284; J. f. Math. 98, 201, 1884/85 = Abhandl. III, S. 134) nannte eine Bewegung „ergodisch“, wenn ihre Phasenbahn „durch“ jeden Punkt der Energiefläche führt. — P. u. T. Ehrenfest, Enzykl. d. Math. Bd. IV, Art. 32, „Statist. Mechan.“, § 10a (1909), sprachen die Vermutung aus, daß diese Definition einen inneren Widerspruch enthält und bezeichneten als „quasi-ergodisch“ (l. c., Fußnote 90) solche Bewegungen, deren Phasenbahn jedem Punkt der Energiefläche beliebig nahe kommt, wobei sie betonten, daß hierfür noch kein gesichertes Beispiel bekannt sei. — A. Rosenthal, Ann. d. Phys. 42, 796, 1913, und M. Plancherel, ebendort S. 1061, erbrachten daraufhin den strengen Nachweis der Unmöglichkeit ergodischer Systeme. Was hingegen die

§ 3. Handelt es sich um ein System von s Freiheitsgraden mit den Koordinaten $q_1 \dots q_s$, den Momenten $p_1 \dots p_s$ und der Hamiltonschen Funktion $H(q, p)$, so kommt seine Phasenbahn im $2s$ -dimensionalen (q, p) -Raum im Laufe der Bewegung im allgemeinen jedem Punkte eines ϱ -dimensionalen Gebietes G_ϱ beliebig nahe. Dieses G_ϱ ist natürlich in die $(2s-1)$ -dimensionale Energiefläche $H(q, p) = E$ eingebettet. Es ist $\varrho = 1$ falls die Bewegung einfach-periodisch ist; ϱ besitzt seinen größtmöglichen Wert $\varrho = 2s - 1$, falls die Bewegung quasi-ergodisch ist. — Wir wollen kurz von einer „ G_ϱ -Bewegung“ sprechen.

Bei entsprechender Regularität der $H(q, p)$ — siehe etwa das Beispiel von § 2 — wird das Gebiet G_ϱ durch die Phasenbahn nicht nur „glattgekämmt“ durchsponnen, sondern darüber hinaus gilt die Aussage: jedesmal wenn die Phasenbahn wieder in die Nachbarschaft eines bestimmten Punktes P zurückkommt, den sie früher einmal durchsetzt hat, wiederholt sich angenähert die Bewegung in allen ihren Zügen (nicht nur q, p und \dot{q}, \dot{p} sondern auch \ddot{q}, \ddot{p} usw.), und zwar mit desto größerer Annäherung, je kleiner und kleiner die Abweichung wird, mit der sie an P vorbeigeht.

§ 4. Wesentlich unter Berufung auf dieses quasi-periodische Verhalten formulieren wir folgende „ $u = \varrho$ -Vermutung“: Falls¹⁾ bei einer G_ϱ -Bewegung die $q_1 \dots q_s, p_1 \dots p_s$ in ihrer Abhängigkeit von der Zeit durch u -fache Fourier-Reihen darstellbar sind, so ist $u = \varrho$ [also höchstens gleich $(2s-1)$ für quasi-ergodische Bewegungen].

D. h.: Die allgemeinen Terme einer solchen Fourier-Entwicklung

$$\frac{\cos}{\sin} 2\pi(\tau_1\omega_1 + \dots + \tau_u\omega_u)t \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_1 \dots \tau_u \text{ beliebige positive} \\ \text{und negative ganze Zahlen} \end{array} \right. \quad (1)$$

Existenz quasi-ergodischer Systeme betrifft, so ist es vor einiger Zeit den Herren Herglotz und Artin gelungen, ein Beispiel zu konstruieren, für das sie streng beweisen konnten, daß es quasi-ergodisch ist. (Kurze Mitteilung auf Naturforschers-Versamml. Leipzig, Sept. 1922. Soll ausführlich erscheinen in Blaschke, Differentialgeom., Bd. III.) Siehe ferner: E. Fermi, „Beweis, daß ein mechanisches Normalsystem im allgemeinen quasi-ergodisch ist“. Phys. ZS. 24, 261, 1923. — Prof. Herglotz warf vor einigen Jahren in einem Gespräch die Frage auf, ob folgendes einfache System quasi-ergodische Bewegungen besitze: Vollkommen elastische Reflexionen eines Punktes an den Seiten eines irregulär-dreieckigen „Billardtisches“. — Soweit mir bekannt, ist diese Frage noch nicht beantwortet.

¹⁾ Die Frage, ob eine solche Bewegung — siehe etwa das Beispiel von § 2 — stets durch Fourier-Reihen darstellbar (nicht bloß approximierbar!) ist, mußten wir offen lassen.

enthalten $u = \varrho < 2s - 1$, für die vorliegende Bewegung charakteristische Fundamentalfrequenzen $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_u$, zwischen denen keine Relation von der Form

$$k_1 \omega_1 + k_2 \omega_2 + \dots + k_u \omega_u = 0, \quad k_1 \dots k_u \text{ ganze Zahlen} \quad (2)$$

besteht.

§ 5. Zur Erläuterung: Betrachte einen u -dimensionalen $(\xi_1 \dots \xi_u)$ -Raum und darin die Gerade

$$\xi_1 = \omega_1 t, \quad \xi_2 = \omega_2 t \dots \xi_u = \omega_u t, \quad (3)$$

jedem Punkt der Geraden (3) wird durch die Fourier-Reihen ein Punkt der Phasenbahn im G_ϱ des (q, p) -Raumes zugeordnet. Teile den ξ -Raum in Einheitswürfel. Die Gerade (3) durchläuft den „ersten“ Würfel und dann weiter immer neue Würfel. Ersetze die entsprechenden Abschnitte der Geraden durch homologe Strecken im ersten Würfel. [Addition und Subtraktion ganzer Zahlen zu den Größen (3) läßt alle Fourier-Terme (1) ungeändert.] Wegen der Abwesenheit von Relationen der Form (2) erfüllen diese untereinander parallelen Strecken den ersten Würfel überall dicht¹⁾, und somit kommt diese „ ξ -Bahn“ allen Punkten eines u -dimensionalen Gebietes beliebig nahe, während die Phasenbahn selbst allen Punkten des ϱ -dimensionalen Gebietes G_ϱ beliebig nahe kam. Man hat nun näher die Korrespondenz dieser beiden Gebiete zu betrachten unter Verwertung der Bemerkung am Schluß von § 3²⁾. Gelänge es nachzuweisen, daß die Korrespondenz eineindeutig-stetig ist, so wäre die „ $u = \varrho$ -Vermutung“ bewiesen, da ja für solche Abbildungen die Dimensionszahl erhalten bleibt³⁾.

§ 6. Da es noch ungewiß ist, ob die „ $u = \varrho$ -Vermutung“ richtig ist, sei auf ihre Beziehung zur Quantentheorie vorläufig nur ganz kurz hingewiesen: Gelänge es in der Tat im Sinne obiger Darlegungen

¹⁾ Siehe z. B.: O. Perron, Irrationalzahlen, Leipzig 1921, S. 156. „Inhomogene diophantische Approximationen“ und Zugehörigkeitsverzeichnis der Originalarbeiten.

²⁾ Wie notwendig es ist, diese Bemerkung zu berücksichtigen, zeigt folgendes Gegenbeispiel: Sei $q = \cos \varphi(t)$ und $p = \sin \varphi(t)$, wo $\varphi(t)$ in eine mehrfache Fourier-Reihe entwickelbar ist mit z. B. $u = 3$. Der (q, p) -Punkt bleibt dann die ganze Zeit auf dem Kreis $p^2 + q^2 = 1$. Also ist $\varrho = 1$ und somit $u \neq \varrho$. Hier ist aber auch die Bedingung verletzt, daß — entsprechend den Hamiltonschen Gleichungen mit einer zeitfreien $H(q, p)$ — zugleich mit (q, p) auch stets $\dot{q}, \dot{p}; \ddot{q}, \ddot{p}$ usw. zu ihren Beginnwerten zurückkehren. — Von dieser Bemerkung ausgehend, macht man sich leicht klar, wie außerordentlich stark die „Quasi-Periodizität“ der Bewegung die Fourier-Entwicklung der q, p und aller ihrer zeitlichen abgeleiteten bezüglich ihres Periodizitätscharakters miteinander verknüpft.

³⁾ L. E. Brouwer, Math. Ann. 70, 161, 1911; 71, 305, 314, 1912; 72, 55, 1912.

Systeme anzugeben, die mehrfach-periodische Bewegungen mit $s < u \leq 2s - 1$ unabhängigen Frequenzen besitzen, so würden die bekannten Quantenregeln für sie nicht zureichen, da sie ja auf $u < s$ beschränkt sind ¹⁾ ²⁾.

¹⁾ Ein einigermaßen ähnliches, aber doch andersartiges „Zuviel an Frequenzen“ ließ sich — an einem überaus einfachen Beispiel von einem Freiheitsgrad — weitgehend mit Hilfe des Korrespondenzprinzips behandeln (siehe P. Ehrenfest und G. Breit, Verslagen Amsterdam **31**, 5, 1922 — ZS. f. Phys. **9**, 207, 1922. — Vgl. dazu N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 147, 1923).

²⁾ Bohr äußert sich über solche Fälle, wo überhaupt nicht ein mehrfach periodischer Verlauf der Bewegung zu erwarten wäre (l. c., S. 134 — insbesondere in der Bemerkung über A. Smekal, ZS. f. Phys. **11**, 294, 1922) und über die Fälle, wo die Bewegungen sehr weitgehend durch ($u \leq s$)-fach-periodische Bewegungen approximiert werden können [N. Bohr, Quantentheorie der Linienpektren (1918) — Vieweg 1923, S. 69, 70, 134]. Vgl. aber besonders Bohrs Bemerkungen über das Versagen der Quantentheorie der Periodizitätssysteme, wie sie sich bei einigen Problemen der Komplexstruktur der Spektrallinien und des anomalen Zeeman-Effekts manifestiert [Ann. d. Phys. **71** (Kayser-Heft), 275, 276, 277 Fußnote, 1923].

Über das Auftreten von Schwebungen bei rückgekoppelten Schwingungen. II.

Von Kurt Heegner in Berlin.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1923.)

Im ersten Teile der Untersuchung¹⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei rückgekoppelten Schwingungen in gekoppelten Kreisen Schwebungen noch auf eine andere Weise hervorgerufen werden können. Die Erscheinung, auf welcher der Vorgang beruht, bezeichne ich als anomale Rückkopplung²⁾. Im folgenden ist zunächst eine Röhrenschialtung behandelt, welche anomale Rückkopplung zeigt. Die theoretische Untersuchung macht Gebrauch von elementaren Sätzen der Theorie der Abbildungen, welche hiermit Eingang findet in die Theorie gekoppelter Systeme.

a) Theorie einer Röhrenschialtung, welche anomale Rückkopplung zeigt. In der Schaltung von Fig. 1 ist die Rückkopplung durch den rechts befindlichen

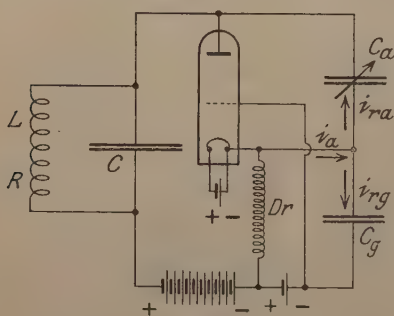


Fig. 1.

Kapazitätskanal (C_a , C_g) hergestellt³⁾. Ein Vergleich mit der in dem ersten Teile der Untersuchung in Fig. 2 wiedergegebenen Zweiröhrenanordnung läßt erkennen, daß sich jene Schaltung von der vorliegenden nur durch die Vorröhre unterscheidet, welche als Verstärker und Phasenumkehrer dient. Die Phasenumkehr wird nunmehr dadurch bewirkt, daß die

Zuleitungen, welche vom Kondensator C_g an Gitter und Kathode der Röhre führen, miteinander vertauscht werden. Dies macht erforderlich,

¹⁾ ZS. f. Phys. **13**, 392—404, 1923.

²⁾ Heegner, Über elektrisch und magnetisch gekoppelte, durch Elektronenröhren erregte Schwingungskreise. Teil I, Art. 16. Arch. f. Elektrot. **11**, 239—266, 1922.

³⁾ Lee de Forest hat eine Schaltung angegeben, welche sich von der in Fig. 1 angegebenen Schaltung nur insofern unterscheidet, als sich der Rückkopplungskanal (C_a , C) auf die Röhrenkapazitäten reduziert (Ultraudion, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **9**, 383, 1915). G. Vallauri gibt eine analytische Darstellung der Schaltung (Jahrb. d. drahtl. Telegr. **12**, 350—398, 1917). Die auf S. 384/385 angegebene Beziehung ist identisch mit der Nullkurve in Fig. 4 dieser Arbeit. Die Untersuchung soll Aufschluß geben über das Einsetzen der Schwingungen.

daß dem Kondensator C_g eine Drossel parallel gelegt wird, damit Anoden- und Gittergleichstrom fließen kann. Bei Verwendung einer Verstärkerröhre ist dem Gitter eine passende negative Vorspannung zu erteilen, damit das Einsetzen der Schwingungen auf dem steilsten Teile der Charakteristik erfolgt. Zu berücksichtigen ist, daß der Ohmsche Widerstand der Drossel bereits eine negative Gittervorspannung erzeugt. Aber auch bezüglich der Wechselströme stellt sich ein bemerkenswerter Unterschied ein. Der Anodenwechselstrom i_a fließt über den Kondensator C_g , und sobald der Kanal (C_a , C_g) eng gemacht wird, besitzen die Ströme i_{ra} und i_{rg} und ebenso die Spannungen an den Kondensatoren C_a und C_g eine wesentliche Phasenverschiebung gegeneinander. Dieser Umstand erteilt der Anordnung die zu erörternde Eigenschaft der anomalen Rückkopplung. Bezüglich der Drossel ist zu bemerken, daß ihre Selbstinduktion wesentlich größer sein muß als die des Schwingungskreises (L, R, C). Es genügt aber bereits, wenn die Eigenfrequenz des aus der Drossel und dem Kondensator C_g gebildeten Schwingungskreises eine Oktave tiefer liegt als die Eigenfrequenz des Schwingungskreises (L, R, C).

Die Theorie wird in der Weise durchgeführt, daß der Anodenwechselstrom i_a in erster Annäherung als eine lineare Funktion der Anodenwechselspannung e_a und der Gitterwechselspannung e_g dargestellt wird.

$$i_a + S(e_g + D e_a) = 0. \quad (1)$$

D bezeichnet den Durchgriff der Röhre, und sobald die Wechselströme und Wechselspannungen klein sind gegen den Strom und die Spannung der Batterie, bedeutet S die Steilheit der Charakteristik des Rohres in dem durch Gittervorspannung und Anodenbatterie gegebenen Arbeitspunkte. Das Verfahren führt notwendig auf eine algebraische Gleichung für die komplexe Größe

$$n = -\delta + i\nu, \quad (2)$$

deren reeller Teil δ die momentane Dämpfung der Schwingung und deren imaginärer Teil ν die Frequenz der Schwingung ist. Bei diesem Sachverhalt ist es zweckmäßig, die für die Schaltung in Fig. 1 geltenden Beziehungen in algebraischer Form zu schreiben:

$$\left. \begin{aligned} i_a &= i_{ra} + i_{rg}, \\ e_g &= i_{rg} \cdot \frac{1}{C_a n}, \\ e_a &= i_{ra} \frac{1}{C_a n} = i_{rg} \left(\Re + \frac{1}{C_g n} \right), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und zwar berechnet sich \Re aus der Gleichung

$$\frac{1}{\Re} = \frac{1}{Ln + R} + Cn. \quad (4)$$

Aus (1) und (3) lassen sich zwei Gleichungen für i_{ra} und i_{rg} herleiten:

$$\left. \begin{aligned} i_{ra} \left(1 + \frac{SD}{C_a n} \right) + i_{rg} \left(1 + \frac{S}{C_g n} \right) &= 0, \\ i_{ra} \frac{1}{C_a n} - i_{rg} \left(\Re + \frac{1}{C_g n} \right) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

und aus diesen folgt eine kubische Gleichung für n :

$$(C_a n + SD)(C_g n \Re + 1) + C_g n + S = 0. \quad (6)$$

Statt der Größe \Re führen wir zunächst die Größe

$$\Omega = LCn^2 + RCn + 1 \quad (7)$$

ein vermittelt der Gleichung

$$\Re = \frac{1}{Cn} \left(1 - \frac{1}{\Omega} \right), \quad (8)$$

welche man leicht aus (4) bestätigt.

Nehmen wir nunmehr an, daß C_a und C_g klein gegen C sind, so wird die Frequenz ν in der Nähe von $\frac{1}{\sqrt{LC}}$ liegen, so daß Ω klein gegen 1 ist und in (8) 1 gegen $1/\Omega$ zu vernachlässigen ist. Sodann geht die zweite Gleichung in (5) über in

$$i_{ra} = i_{rg} \left(\frac{C_a}{C_g} - \frac{C_a}{C\Omega} \right). \quad (9)$$

In der ersten Gleichung darf n durch $\frac{i}{\sqrt{LC}}$ ersetzt werden:

$$i_{ra} \left(1 - i \frac{SD}{C_a} \sqrt{LC} \right) + i_{rg} \left(1 - i \frac{S}{C_g} \sqrt{LC} \right) = 0. \quad (10)$$

Nach diesen Vereinfachungen hängt die Größe n nur noch von Ω ab, und es berechnet sich n aus (7):

$$n = -\frac{R}{2L} + i \sqrt{\frac{1}{LC} (1 - \Omega) - \left(\frac{R}{2L} \right)^2}.$$

Wir erhalten die Annäherung

$$n = -\frac{R}{2L} + \frac{i}{\sqrt{LC}} \left(1 - \frac{1}{2} \Omega \right), \quad (11)$$

vermittelt der Substitution

$$\Omega = i \sqrt{LC} \frac{R}{L} w \quad (12)$$

geht (11) über in

$$n = -\frac{R}{2L}(1-w) + \frac{i}{\sqrt{LC}}. \quad (13)$$

Hiermit ist die Berechnung von n auf die Berechnung der durch (12) eingeführten komplexen Größe

$$w = u + iv \quad (14)$$

zurückgeführt, welche ihrer Größenordnung nach in der Nähe des Einheitskreises liegt. Die Trennung von Reellem und Imaginärem in (13)

$$-\delta + iv = -\frac{R}{2L}(1-u) + \frac{i}{\sqrt{LC}}\left(1 + v\frac{R}{2L}\sqrt{LC}\right) \quad (15)$$

liefert das Ergebnis, daß $1-u$ der Dämpfung proportional ist, so daß der reelle Teil von w für diese bestimmend ist, während der imaginäre Teil von w angibt, in welchem Maße die entstehende Frequenz von der Eigenfrequenz des Schwingungskreises abweicht.

Die Erörterungen über die komplexe Größe w sind allgemein gültig und finden Anwendung in der Theorie gekoppelter Systeme. Für die vorgelegte Aufgabe setzen wir:

$$C_a = \frac{CR}{L}\sqrt{LC}\cdot y, \quad C_g = \frac{CR}{L}\sqrt{LC}\cdot \alpha. \quad (16)$$

Indem y und α in der Größenordnung der Einheit liegen sollen, ist hiermit die Größenordnung von C und C_g festgelegt. Ferner werden die Größen eingeführt:

$$r = SD \frac{L}{CR}, \quad \frac{1}{D} + 1 = \eta. \quad (17)$$

Die Größe r ist der Steilheit S proportional und bedeutet das Verhältnis von Resonanzwiderstand des Kreises (L, R, C) zum inneren Widerstand der Röhre. Sodann geht (9) und (10) über in

$$\left. \begin{aligned} i_{ra} &= i_{rg} \left(\frac{y}{\alpha} + i \frac{y}{w} \right), \\ i_{ra} \left(1 - i \frac{r}{y} \right) + i_{rg} \left(1 - ir \frac{1}{\alpha D} \right) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

daraus ergibt sich

$$\frac{w}{\alpha} = \frac{r + iy}{-(y + \alpha) + ir\eta}. \quad (19)$$

Indem wir r und y als voneinander unabhängige Variablen betrachten, entspricht jedem Wertepaar (r, y) ein Wert der komplexen Größe w . Diese Behauptung ist umkehrbar. Denn durch Trennung von Reellem und Imaginärem erhält man zwei lineare Gleichungen für r und y .

Wir gelangen so zu einer eindeutigen Abbildung zwischen der w -Ebene und der r, y -Ebene. Bevor wir zu dem physikalischen Inhalt der Beziehung (19) übergehen, wird es notwendig, dieselbe geometrisch zu deuten.

Die Abhängigkeit stellt eine rationale quadratische Transformation dar. Nach Ausübung einer linearen Transformation auf die Variablen r und y können auch diese zu einer komplexen Variablen zusammengefaßt werden. Eine solche Transformation ist

$$r:y:\alpha = r':y':(\eta - 1)y' - \alpha, \quad (20)$$

durch welche (19) übergeht in

$$\frac{w}{\alpha} = \frac{r' + iy'}{-\eta y' + \alpha + ir'\eta} = \frac{z}{iz\eta + \alpha}, \quad (21)$$

sobald

$$r' + iy' = z$$

gesetzt wird. Wir gelangen zu einer linearen Substitution komplexen Argumentes (Kreisverwandtschaft). Für die geometrische Deutung nehmen wir noch eine Koordinatenvertauschung vor vermittelt der Substitutionen

$$z = i\bar{z}', \quad w = -iw'. \quad (22)$$

Das Überstreichen der Variablen z' soll hierbei bedeuten, daß der konjugiert imaginäre Wert von z' gemeint ist. Für z' und w' findet man

$$z' = y' + ir', \quad w' = -v + iu. \quad (23)$$

Es ist ohnehin ersichtlich, daß v nur negative Werte erhalten kann [vgl. (15)], insofern dem Schwingungskreise (L, R, C) noch die Kapazität des Kanals (C_a, C_g) parallel geschaltet ist, und vorausgreifend sei bemerkt, daß innerhalb der Untersuchung die Variable w' sich nur im positiven Quadranten bewegt. Werden diese Variablen in (21) eingeführt, so erhält man

$$\eta w' \bar{z}' = \alpha (w' + \bar{z}')$$

oder

$$(\eta w' - \alpha)(\eta \bar{z}' - \alpha) = \alpha^2. \quad (24)$$

Nach diesen Umformungen erkennt man in der Abbildung eine in der mathematischen Physik wohlbekannte Transformation, nämlich die Spiegelung an einem Kreise. Es sei ein Kreis mit dem Mittelpunkt M gegeben (Fig. 2a). Ist P ein beliebiger Punkt der Ebene, so liegt der ihm zugeordnete Punkt Q auf der Geraden MP , und zwar besteht die Beziehung

$$MP \cdot MQ = (MB)^2,$$

indem MB der Radius des Kreises ist. Es entspricht daher auch dem Punkte Q der Punkt P , und die Abbildung ist zu sich selbst

reziprok. Jeder Punkt des Kreises entspricht sich selbst, der Punkt M entspricht dem unendlich fernen Punkte und umgekehrt. Die Verwandtschaft kann auch so definiert werden, daß P und Q ein harmonisches Punktepaaar des Durchmessers AB ist. In (24) liegt der Mittelpunkt des Kreises auf der Abszissenachse bei $\alpha\eta$, und der Kreis berührt die Ordinatenachse im Nullpunkte.

Die Umkehrung der linearen Transformation in (20) liefert

$$r':y':\alpha = r:y:(\eta - 1)y - \alpha, \quad (25)$$

so daß diese ebenfalls zu sich selbst reziprok ist (Involution). Der geometrische Sachverhalt ist folgender. Gegeben ist ein Punkt A und eine Gerade G (Fig. 2b). Ist P ein Punkt der Ebene, so liegt der ihm

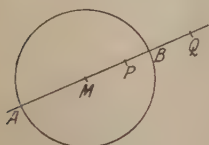


Fig. 2a.

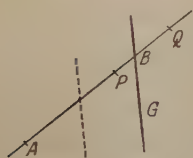


Fig. 2b.

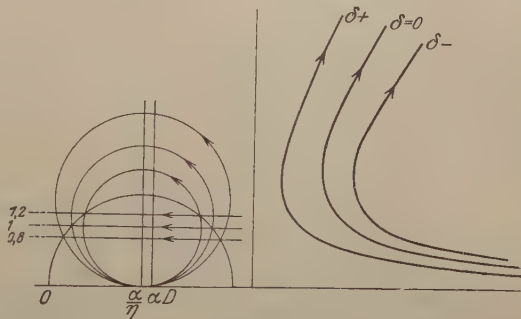


Fig. 3.

zugeordnete Punkt Q auf der Geraden AP , welche G in B schneiden möge. Dann sind P und Q ein harmonisches Punktepaaar von AB . Jeder Punkt der Geraden G entspricht daher sich selbst, ebenso entspricht der Punkt A sich selbst. Die gestrichelte Gerade in der Mitte von A und G entspricht der unendlich fernen Geraden und umgekehrt. Im vorliegenden Falle ist A der Koordinatennullpunkt und die Gerade G steht senkrecht auf der Abszissenachse im Abstände $\frac{2\alpha}{\eta - 1} = 2\alpha D$ vom Nullpunkte.

Durch Zusammensetzung der beiden geometrischen Operationen läßt sich die Abbildung in (19) leicht überblicken. Wir betrachten in der (r, y) -Ebene den Ort aller Punkte, denen ein und dieselbe Dämpfung δ zugeordnet ist. Von diesen Kurven haben diejenigen für die Theorie der Eigenenerregung Bedeutung, deren δ nahe bei Null liegt. In der w' -Ebene sind es zufolge (15) und (23) die Geraden, welche der Abszissenachse parallel laufen, und zwar ist das zugeordnete δ positiv, Null oder negativ, je nachdem u kleiner, gleich oder größer

als die Einheit ist. In Fig. 3 sind drei Geraden eingezeichnet, deren Abstand von der Abszissenachse 0,8, 1, 1,2 beträgt. Diese Geraden gehen durch die Spiegelung am Kreise in eine parabolische Kreisschar über, deren gemeinsamer Berührungspunkt $\alpha/\eta = 1,5$ ist. Bei Ausübung der linearen Transformation in (20) wird die Kreisschar in eine Kegelschnittschar übergeführt. Wir errichten auf der Abszissenachse im Punkte $\alpha D = 1,65$ das Lot, welches durch die Transformation in die unendlich ferne Gerade übergeführt wird. Dieses Lot zerschneidet den einzelnen Kreis in zwei Teile, von denen der rechts befindliche den physikalisch brauchbaren Hyperbelast liefert. Fig. 5 zeigt drei solche Kurven entsprechend den Kreisen, so daß der äußeren Kurve eine positive Dämpfung, der inneren eine negative Dämpfung und der mittleren Kurve die Dämpfung Null zugeordnet ist. Die Kurve für $\delta = 0$ habe ich in der genannten Arbeit im Archiv für Elektrotechnik als Rückkopplungskurve bezeichnet. In den vorliegenden Erörterungen bezeichne ich sie auch als Nullkurve. Ändert man α , so entsteht dieselbe Kurvenschar, nur in einem anderen Maßstabe gezeichnet. Denn vermöge der Substitutionen

$$r = \alpha r'', \quad y = \alpha y'', \quad w = \alpha w'' \quad (26)$$

fällt in (19) die Größe α heraus, so daß die Gestalt der Kurvenschar nur von η , also zufolge (17) vom Durchgriff der Röhre abhängt¹⁾. Aber die Nullkurve ist für jeden Wert von α eine andere, indem für diese Kurve der reelle Wert von w gleich der Einheit, also von w'' gleich $1/\alpha$ sein muß.

Bei abnehmendem α tritt der Fall ein, daß im positiven Quadranten keine von den Kurven Nullkurve ist, nämlich dann, wenn das Lot im Punkte αD in Fig. 3 den der Nullkurve zugeordneten Kreis nicht mehr schneidet, wenn also der Radius dieses Kreises kleiner als

$$\alpha D - \frac{\alpha}{\eta} = \frac{\alpha^2}{\eta(\eta - 1)}$$

ist. Eine einfache Berechnung dieses Radius ergibt

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{\eta} \right)^2 \leq \frac{\alpha}{\eta(\eta - 1)},$$

$$\alpha \leq \frac{2\eta}{\eta - 1} \quad \text{oder} \quad \alpha \leq 2(1 + D). \quad (27)$$

Für diesen Fall sind allen Kurven positive δ zugeordnet und Schwingungserzeugung kann nicht mehr eintreten. Zufolge (16) bedeutet (27) eine untere Grenze für den Gitterkondensator.

¹⁾ Jedoch nur in geringem Maße, weil D klein gegen 1 ist und in Fig. 3 αD nahe bei α/η liegt.

In derselben Weise wie die Kurven konstanter Dämpfung konstruiert wurden, könnte man auch eine Kurvenschar konstanter Frequenz aufzeichnen ($v = \text{const}$). Es genügt die Bemerkung, daß die Frequenz zunimmt, wenn die Kurven konstanter Dämpfung in der angegebenen Richtung durchlaufen werden.

b) Definition der anomalen Rückkopplung und Theorie der durch anomale Rückkopplung hervorgerufenen Schwebungen. Die in Fig. 3 konstruierte Kurvenschar ist in Fig. 4 nochmals wiedergegeben. Es sei daran erinnert, daß das Koordinatensystem, in welchem die Kurven eingezeichnet sind, die dem Kondensator C_a proportionale Größe y zur Abszisse und die der Steilheit S der Röhre proportionale Größe r zur Ordinate hat. Innerhalb des von der Nullkurve eingeschlossenen Bereiches ist die Dämpfung der Schwingung negativ, und sobald der durch C_a und S definierte Punkt in diesem Bereiche liegt, werden die Schwingungen anlaufen. Solange die an der Röhre auftretenden Wechselspannungen noch klein sind gegen die Batteriespannungen, ist, wie bereits bemerkt, der Wert von S den Charakteristiken des Rohres zu entnehmen. Bei größeren Schwingungsamplituden ruft die Krümmung der Charakteristiken eine mittlere Steilheit hervor. Man beachte, daß diese „mittlere Steilheit“ allein durch die unter a) entwickelte Theorie definiert und aus dieser berechenbar ist bei gegebenen elektrischen Größen der Schaltung und gegebenem Durchgriff der Röhre. Über die sich einstellende Amplitude sagt indessen das Verfahren nichts aus. Deshalb sind wir zunächst angewiesen, vorauszusetzen, daß von zwei verschiedenen Amplituden die größere stets die kleinere mittlere Steilheit hat. Diese Voraussetzung soll Geltung haben nicht nur beim Vergleich von stationären Zuständen, sondern auch innerhalb eines Anlaufvorganges. Jede Kurve der Kurvenschar in Fig. 4 hat einen Umkehrpunkt. Als geometrischer Ort dieser Punkte berechnet sich die gerade Linie

$$r\eta = y + \alpha,$$

welche die (r, y) -Ebene in zwei Bereiche einteilt. In dem unteren Bereich wächst δ mit abnehmendem S , in dem oberen Bereich hingegen wächst δ mit zunehmendem S . Im allgemeinen wird bei einer rückgekoppelten Schwingung der erste Fall zutreffen, denn die Krümmung der Charakteristiken begrenzt die Amplitude. Besitzt die Röhre die der Geraden I entsprechende Steilheit, so werden mit wachsendem C_a beim Überschreiten der Nullkurve die Schwingungen einsetzen, und beim Fortschreiten wird die Amplitude der Schwingung zufolge der über dieselbe gemachten Voraussetzung kontinuierlich zunehmen.

Beim Rückgang reproduziert sich der Vorgang. In dem schraffierten Gebiete, welches wir als Bereich anomaler Rückkopplung bezeichnen, zeigt der Schwingungserzeuger ein anderes Verhalten. Ist die Steilheit durch die Gerade II dargestellt, so werden Schwingungen bei wachsendem C_a ebenfalls erst einsetzen, sobald die Nullkurve überschritten ist. Infolgedessen stellt sich die Schwingung durch Anlauf auf den unteren Teil der Nullkurve ein. Die Schwingung springt sogleich auf eine größere Amplitude an, und dieser intensive Schwingungszustand bleibt auch beim Rückgang bestehen bis in die Nähe des Umkehrpunktes, in welcher die Schwingung in ein plötzliches Abklingen gerät. Der zurücklaufende Kurventeil vom Umkehrpunkte bis zum Durchschnittspunkte mit der Geraden II stellt auch stationäre

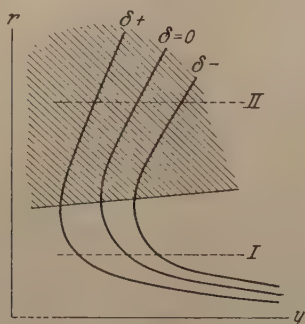


Fig. 4.

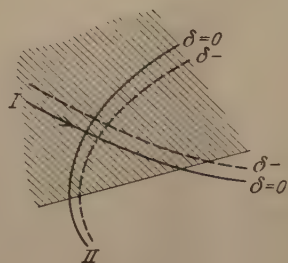


Fig. 5.

Zustände dar, indem auf diesem Teile die mittlere Steilheit kleiner ist als die ursprüngliche. Aber die Schwingung ist daselbst labil, indem eine Amplitude, die größer ist als die stationäre Amplitude, zufolge der Voraussetzung eine kleinere mittlere Steilheit hervorruft und diese bei anomaler Rückkopplung eine negative Dämpfung, welche die Amplitude noch größer werden läßt, so daß die Schwingung auf den stabilen Teil durchbricht. Eine kleinere Amplitude hingegen bringt eine größere Steilheit hervor, welche eine positive Dämpfung erzeugt und die Schwingung zum Abklingen bringt. Um diese Vorgänge in energetischer Hinsicht zu verfolgen, bemerken wir, daß zwischen Anodenwechselstrom und Anodenwechselspannung eine Phasenverschiebung besteht. Aus der zweiten Gleichung in a), (18) folgt:

$$\frac{i_a}{i_{ra}} = \frac{i_{rg}}{i_{ra}} + 1 = -i \frac{r \left(\frac{1}{\alpha D} - \frac{1}{y} \right)}{1 - i r \frac{1}{\alpha D}}$$

und daraus

$$\frac{i_a}{e_a} = C_a r' \frac{i_a}{i_{ra}} = C_a r' \frac{r \left(1 - \frac{\alpha D}{y} \right)}{\alpha D - i r}.$$

Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, daß y stets größer als αD ist, so daß der Zähler positiv ist. Die Gleichung bedeutet, daß der Phasenunterschied von Anodenwechselstrom und Anodenwechselspannung mit wachsender Steilheit größer wird. Dies gilt sowohl für den stabilen wie für den labilen Teil der Nullkurve. Nur ist für den stabilen Teil r klein gegen αD , während für den labilen Teil r groß gegen αD ist. Daher wird für den labilen Kurventeil, sobald die Amplitude größer wird, zufolge der abnehmenden Steilheit der Phasenunterschied zwischen Anodenwechselspannung und Anodenwechselstrom in solchem Maße kleiner, daß die Amplitude weiterwachsen kann. Im Falle, daß die Amplitude kleiner wird, wächst zufolge der zunehmenden Steilheit der Phasenunterschied in solchem Maße, daß die Schwingung abklingt.

Eine Stabilisierung der Schwingung kann eintreten, wenn sie mit einer zweiten stabilen Schwingung Schwebungen bildet. Solche Verhältnisse treten ein, wenn der Schwingungskreis (L , R , C) in Fig. 1 mit einem zweiten Kreise gekoppelt wird. Die allgemeine Theorie über diesen Vorgang ist folgende. Die Kurven I und II in Fig. 5 seien die Nullkurven der beiden Schwingungen, die gestrichelten, parallel laufenden Kurven seien solche von konstanter negativer Dämpfung. Das schraffierte Gebiet sei der Bereich anomaler Rückkopplung für die zweite Schwingung. Es sei zunächst nur die erste Schwingung vorhanden, welche in dem zu betrachtenden Bereich keine anomale Rückkopplung aufweise. Durchlaufen wir die Kurve I in der angegebenen Richtung, so wird beim Durchschreiten der Kurve II in Fig. 5 die Dämpfung der zweiten Schwingung negativ. Beim weiteren Fortschreiten gelangt man daher an eine Stelle, bei der die zweite Schwingung anläuft und die vorhandene Schwingung zu verdrängen sucht, wie dies allgemein in gekoppelten Kreisen stattfindet. Im vorliegenden Falle stellen sich jedoch Schwebungen ein. Denn sobald die Amplituden der beiden Schwingungen sich teilweise aufheben, wird die mittlere Steilheit größer und in Fig. 5 wächst zufolge der anomalen Rückkopplung die Dämpfung der zweiten Schwingung, während die Dämpfung der ersten Schwingung abnimmt. Da aber beide Schwingungen zugleich vorhanden sind, bedeutet dies, daß die erste Schwingung die zweite wiederum zurückdrängt, und zwar so lange, bis die Amplituden sich addieren, in welchem Falle das Umgekehrte stattfindet. Aus diesen Betrachtungen wird ersichtlich, daß in dem

fraglichen Bereich die zweite Schwingung nicht anlaufen kann, wenn die Rückkopplung der stabilen Schwingung zu fest ist, andererseits bricht die zweite Schwingung durch, sobald wir aus dem Bereich anomaler Rückkopplung heraustreten, oder nur in die Nähe der Grenze gelangen. Um den Vorgang wiederum energetisch klarzulegen, bemerken wir, daß bei Abnahme der Schwebungsamplitude der Phasenunterschied zwischen Anodenwechselstrom und -spannung in solchem Maße größer wird, daß die Rückkopplung diese Amplitudenabnahme nicht hindert. Bei Zunahme der Schwebungsamplitude findet das Umgekehrte statt.

Bevor die Untersuchung fortgeführt wird, ist erstens auf die über die Amplitude gemachte Voraussetzung näher einzugehen, zweitens die Theorie der gekoppelten Systeme nach der Methode der Abbildung herzuleiten.

c) Vereinigung der beiden Schwingungsstabilitäten, welche zur Herstellung von Schwebungen dienen. Der lineare Ansatz a), (1), auf den die bisherige Untersuchung sich bezog, läßt die Aufgabe, die Schwingungsamplitude zu bestimmen¹⁾, ungelöst. Dies gab Veranlassung zu der Annahme, daß von zwei Amplituden die größere stets die kleinere mittlere Steilheit besitzen soll, eine Annahme, die keineswegs immer zutrifft. Verlegen wir etwa durch negative Gittervorspannung mittels Batterie den Arbeitspunkt der Röhre in die untere Krümmung der Charakteristik, so kann die Steilheit, bei welcher die Schwingungen einsetzen, beliebig klein gemacht werden. Somit kann der Fall eintreten, daß während des Anlaufes der Schwingung die mittlere Steilheit vorübergehend größer wird als beim Einsetzen; aber die mittlere Steilheit der stationären Amplitude ist notwendig kleiner als die Steilheit im Arbeitspunkte, solange der Sender selbständig anläuft.

Bereits der erste Teil der Untersuchung beschäftigte sich mit dem negativen Gittergleichpotential. Der Gegenstand läßt eine analoge Darstellung zu, wie die Erscheinung der anomalen Rückkopplung. Wir bedienen uns der Schaltung in Fig. 6, welche aus der Schaltung in Fig. 1 hervorgeht, sobald der Kondensator *C* fortgelassen wird. In der unter a) entwickelten Theorie kann dieser Grenzfall nicht erhalten sein, und wir gehen zurück auf die allgemeine Formel in a), (6), in welcher zufolge a), (4) $Ln + R$ für \Re zu setzen ist.

$$(C_a n + SD)(C_g n(Ln + R) + 1) + C_g n + S = 0.$$

¹⁾ Die Amplitudenbestimmung behandelt z. B. G. Joos, Ann. d. Phys. 69, 505—547, 1922.

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{C_a \cdot C_g}{C_a + C_g} = C_{ag},$$

so läßt die Gleichung die Umformung zu

$$C_{ag}n(Ln + R) + 1 + \frac{C_{ag}}{C_a}RSD + LnSD \frac{C_{ag}}{C_a} + \frac{S}{(C_a + C_g)n}(1 + D) = 0.$$

Indem $\frac{C_{ag}}{C_a}RSD$ gegen 1 zu vernachlässigen ist und in den beiden letzten Gliedern für n der Ausdruck $\frac{i}{\sqrt{LC_{ag}}}$ gesetzt werden kann, finden wir

$$LC_{ag}n^2 + RC_{ag}n + 1 = i\sqrt{LC_{ag}} \frac{S}{C_a + C_g} \left(1 - \frac{C_g}{C_a}D\right).$$

Nunmehr kann n wie in a), (11) berechnet werden

$$n = -\frac{1}{2} \left[\frac{R}{L} - \frac{S}{C_a + C_g} \left(1 - \frac{C_g}{C_a}D\right) \right] + \frac{i}{\sqrt{LC_{ag}}}.$$

Da mit wachsender Steilheit die Dämpfung stets abnimmt, zeigt diese Schaltung keine anomale Rückkopplung.

Das Eigentümliche unserer Betrachtungsweise besteht nunmehr darin, daß wir den Widerstand der zwischen Gitter und Kathode

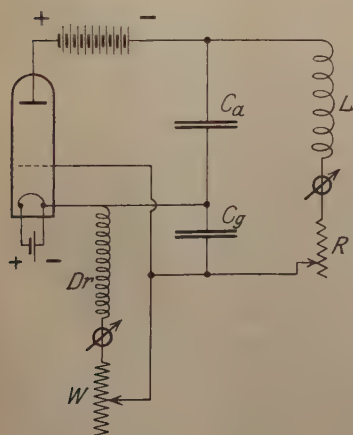


Fig. 6.

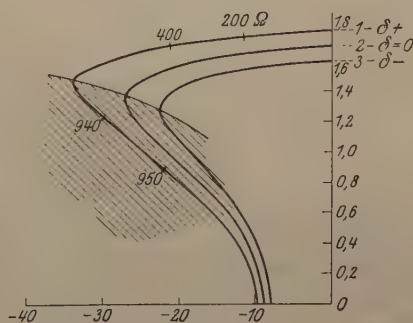


Fig. 7.

gelegenen Drossel durch Zuschalten eines Regulierwiderstandes (Fig. 6) veränderlich machen. Schon eingangs wurde bemerkt, daß durch diese Drossel Gitter- und Anodengleichstrom fließen, und der Spannungsabfall am Widerstand der Drossel bringt auf dem Gitter ein negatives

Gleichpotential hervor. Vor längerer Zeit habe ich diese Schaltung zur Herstellung eines Röhrensenders mit Stoßerregung, welcher selbständig anläuft, angegeben¹⁾. Die Gittergleichspannung ist von der Anodenbatteriespannung abzuziehen, um die Anodengleichspannung zu erhalten. Im folgenden sei aber vorausgesetzt, daß diese Spannung klein sei gegen die Anodenbatteriespannung. Gibt man dem Widerstand W verschiedene Werte und trägt den Wert der Schwingungsamplitude als Ordinate auf, das Gittergleichpotential, welches sich aus Anodengleichstrom und Widerstand ergibt, als Abszisse, so findet man Kurven wie in Fig. 7. Die Kurven wurden an einem 10-Watt-Rohr bei 440 Volt Anodenspannung aufgenommen. Dieselben unterscheiden sich voneinander durch den Widerstand R im Schwingungskreise, und da mit wachsendem R die Amplitude abnimmt, ist der Kurve III das größte R zugeordnet. Jede der Kurven ist eine Nullkurve und aus der oben angegebenen Formel für n folgt, daß jeder Kurve eine andere mittlere Steilheit zugeordnet ist, und zwar besitzt die Kurve III die größte mittlere Steilheit. Die Kurvenschar kann aber in erster Annäherung auch für ein und denselben Wert von R gedeutet werden. Nehmen wir an, Kurve II sei die Nullkurve, so wird allen Punkten der Kurve I ein und dieselbe positive Dämpfung zugeordnet und allen Punkten der Kurve III ein und dieselbe negative Dämpfung. Der Ort der Umkehrpunkte teilt nunmehr die Ebene wiederum in zwei Bereiche ein. In dem oberen Bereich nimmt die mittlere Steilheit mit wachsender Amplitude ab, in dem unteren schraffierten Bereich hingegen nimmt die mittlere Steilheit zu. In diesem Bereich sind die stationären Zustände der Nullkurve labil. Nimmt man die Kurven mittels Batterie auf, so klingen die Schwingungen in der Nähe des Umkehrpunktes plötzlich ab²⁾. Im vorliegenden Falle erweisen sich die Schwingungszustände auf dem rückläufigen Teile stabil, und dies ist, wie im ersten Teil auseinandergesetzt wurde, darauf zurückzuführen, daß das negative Potential von der Amplitude abhängt. Bei Vergrößerung der Amplitude bewegt man sich zufolge des wachsenden negativen Potentials in das Gebiet positiver Dämpfung, bei Verkleinerung der Amplitude findet das Umgekehrte statt. Wird jedoch dem Widerstand W ein Kondensator parallel gelegt, welcher dauernd vergrößert wird, so gelangt man an eine Stelle, bei welcher die Schwingungen abklingen. Tritt das Abklingen noch nicht ein, und koppelt man mit dem Schwingungskreis einen zweiten Kreis, so treten

¹⁾ Vortrag in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 21. Februar 1919. Vgl. auch Jahrb. d. drahtl. Electr. 22, 73—80, 1923.

²⁾ Vgl. Mauz und Zenneck, Jahrb. d. drahtl. Electr. 19, 263, 1920, Fig. 7.

bei Abstimmung der Kreise und hinreichend tiefem Gittergleichpotential Schwebungen der ersten Art ein.

Eine Vereinigung der beiden Schwingungsstabilitäten tritt ein, sobald in Fig. 1 das Gitter so weit negativ vorgespannt wird, daß der Arbeitspunkt in die untere Krümmung der Charakteristik zu liegen kommt. Bewegen wir uns in Fig. 4 bei wachsendem Kondensator C_a im anomalen Bereich der Rückkopplung, auf der Geraden II, so setzt beim Durchschreiten der Nullkurve die Schwingung ein. Wird aber mit wachsender Amplitude die mittlere Steilheit größer, so wird zufolge der anomalen Rückkopplung die Dämpfung wachsen. Die Schwingung stabilisiert sich auf dem labilen Teil, und dieser Zustand bleibt mit fortschreitendem C_a bestehen, solange mit wachsender Amplitude die mittlere Steilheit wächst. Trifft dies nicht mehr zu, so wird die Schwingung auf den stabilen Teil durchbrechen. Diese Stabilisierung läßt sich unmittelbar mit der zuvor beschriebenen vergleichen. Dieselbe Einwirkung, welche daselbst das Gittergleichpotential hat, zeigt hier die Phase zwischen Anodenwechselspannung und -strom.

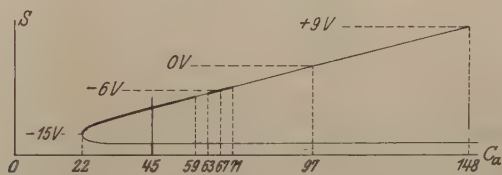


Fig. 8.

Der Tatbestand, welchen man experimentell vorfindet, ist nicht ganz so einfach zu beschreiben. Verwendet wurde eine 10-Watt-Röhre, welche mit 440 Volt betrieben und die nur schwach geheizt wurde. Die Emission betrug 60 mA. Der Schwingungskreis (L , R , C) hatte das Dämpfungsdekrement $\vartheta = 0,040$, die Eigenschwingung $2\pi \cdot 5500$, die Kapazität betrug 24 000 cm. Der Gitterkondensator hatte 3500 cm, die Drossel bestand aus einer 1-Henry-Normale mit dem Gleichstromwiderstand von 145 Ohm. Die Kapazität C_a bestand aus einem Drehkondensator von maximal 8000 cm, dessen Grade in Fig. 8 als Abszissen aufgetragen sind.

Wurde die Zuführung über die Drossel zum Gitter an das positive Ende des Glühfadens gelegt, so setzten die Schwingungen bei 148° ein und blieben beim Rückgang bis zu 45° bestehen. Lag die Zuführung am negativen Ende des Glühfadens, so setzten die Schwingungen bei 97° ein und blieben wiederum bis zu 45° bestehen. Bei -6 Volt Vorspannung wurden bereits auf dem labilen Kurventeil von 63 bis 71° stabile Schwingungen erhalten. Bei 67° setzte die

Schwingung ein, bei 63° setzte sie aus, bei 71° brach die Schwingung auf den stabilen Teil durch und blieb beim Rückgang wiederum bis 45° bestehen. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß die unter b) gemachte Voraussetzung über die Amplitude nicht mehr erfüllt ist. Bei weiterer Vertiefung des negativen Potentials wird das Kurvenstück, auf welchem die Stabilisierung eintritt, nicht nur größer, sondern rückt auch zu kleineren Kondensatorgraden. Die untere Begrenzung wandert hierbei zu Werten unter 45° . Der kleinste Wert von C_a , bei welchem noch Schwingungen zu erhalten waren, konnte durch Veränderung der negativen Vorspannung leicht festgestellt werden und betrug 22° bei -15 Volt. Bei wachsendem C_a hielt sich der Schwingungszustand bis 59° auf dem oberen Kurventeil aufrecht, an welcher Stelle die Schwingung auf dem unteren Kurventeil durchbrach. Beim Rückgang sprang die Schwingung bei 45° wiederum auf den oberen Kurventeil über. Setzt man die Vergrößerung der negativen Vorspannung fort, so wandert das Einsetzen der Schwingungen zunächst wieder zu größeren Werten von C_a , sehr bald aber findet keine selbständige Erregung mehr statt. Bei einer Vorspannung von -27 Volt, welche bereits das Rohr im Ruhezustand verriegelte, riß die Schwingung bei 40° ab. Sobald sie aber vorhanden war, traten bei 53 und 45° Amplitudensprünge ein. Oftmals beobachtete ich, daß die bewegliche Sprungstelle mit der festen Sprungstelle zusammenfiel und sodann die Amplitudensprünge verschwanden.

Eine Erklärung für das vorzeitige Abklingen der Schwingung bei 45° anstatt bei 22° ist damit gegeben, daß der gebrauchte Begriff der mittleren Steilheit nur zu näherungsweise richtigen Ergebnissen führen kann. Denn die innerhalb einer Periode auftretenden Schwankungen der Steilheit werden durch den Schwingungskreis nicht völlig ausgeglichen, und dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Anodenwechselspannung nicht völlig sinusförmig ist. Bei der vorliegenden Schaltung tritt die Erscheinung besonders deutlich hervor, findet aber in jedem Falle von anomaler Rückkopplung statt.

d) Herleitung der Theorie gekoppelter Kreise nach der Methode der Abbildung. Zur Erledigung der zweiten Aufgabe schließe ich mich der Untersuchung M. Wiens über gekoppelte Kreise an¹⁾. Die Methode der Abbildung ist nur auf die erste Annäherung anwendbar. Daher können „die natürlichen Schwingungszahlen k “ mit „den wahren Schwingungszahlen“

$$\gamma = \sqrt{k^2 - h^2} \quad (1)$$

¹⁾ Wied. Ann. 61, 151—189, 1897.

verwechselt werden, und wir schreiben die allgemeine Gleichung der gekoppelten Systeme in der Form:

$$(n^2 + 2h_1n + \gamma_1^2)(n^2 + 2h_2n + \gamma_2^2) = (\rho_{12}n^2 + \sigma_{12}\gamma_1n + \tau_{12}\gamma_1^2) \cdot (\rho_{21}n^2 + \sigma_{21}\gamma_2n + \tau_{21}\gamma_2^2). \quad (2)$$

Ähnlich wie in a), (7) und (12) setzen wir:

$$n^2 + 2h_1n + \gamma_1^2 = i\gamma_1w \quad (3)$$

und finden

$$n = -h_1 + i\gamma_1 + \frac{1}{2}w. \quad (4)$$

Ferner setzen wir

$$n^2 + 2h_2n + \gamma_2^2 = i\gamma_1(w - 2z). \quad (5)$$

Die Subtraktion von (3) liefert

$$2(h_1 - h_2)n + (\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 + \gamma_2) = 2i\gamma_1z. \quad (6)$$

Indem nur die Umgebung der Resonanz betrachtet wird, setzt M. Wien $\gamma_1 + \varepsilon$ für γ_2 , und es ist ε klein gegen γ_1 . Die erste Annäherung gestattet nunmehr in (6) $i\gamma_1$ für n zu setzen, und man erhält:

$$z = h_1 - h_2 + i\varepsilon. \quad (7)$$

Durch diese Gleichung werden die Größen h_2 und ε zu einer komplexen Größe z zusammengefaßt. z wird bei Resonanz reell und fällt rein imaginär aus, sobald beide Kreise dieselbe Dämpfung besitzen.

Ferner wird angenommen, daß die Kopplungskoeffizienten klein gegen 1 sind, so daß in (2) für die rechte Seite eine komplexe Größe $t^2\gamma_1^4$ gesetzt werden kann. t^2 berechnet sich zu

$$t^2 = (-\rho_{12} + i\sigma_{12} + t_{12})(-\rho_{21} + i\sigma_{21} + t_{21}). \quad (8)$$

Für den Fall, daß

$$\rho_{12} = \rho_{21}, \quad \sigma_{12} = \sigma_{21}, \quad t_{12} = t_{21},$$

wird t reell, wenn nur Kraft- oder Beschleunigungskopplung vorliegt, hingegen rein imaginär, wenn nur Widerstandskopplung vorhanden ist. (3), (5), (8) in (2) eingesetzt, ergibt

$$w(w - 2z) + t^2\gamma_1^2 = 0, \quad (9)$$

$$2z = w + \frac{t^2\gamma_1^2}{w}.$$

Jedem Wert von z entsprechen zwei Werte von w , und diese in (4) eingesetzt, ergeben Dämpfung und Frequenz der beiden Kopplungsschwingungen. Wir schreiben das Resultat noch explizite hin, um es mit dem Ergebnis Wiens vergleichen zu können.

$$n = -\frac{1}{2}(h_1 + h_2) + i\left(\gamma_1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{(h_1 - h_2 + i\varepsilon)^2 - t^2\gamma_1^2}. \quad (10)$$

Der von Wien für die Kraftkopplung hergeleitete Ausdruck unterscheidet sich von diesem nur durch den Zusatz $-i \frac{t^2 \gamma_1}{8}$, und somit müßte auch die zweite Annäherung eine konforme Abbildung darstellen. Da dies nicht möglich sein konnte, prüfte ich die Rechnung nach und fand, daß unter der Wurzel $t^2 \gamma_1 (\gamma_1 + \varepsilon)$ statt $t^2 \gamma_1^2$ zu setzen ist. Der Grad der Näherung ist auf die zu berechnenden Größen ν und δ zu beziehen und nicht auf die Koeffizienten der Gleichungen. In diesem Sinne ist auch die Bemerkung Wiens, daß die Beschleunigungskopplung auf die Kraftkopplung durch die auf S. 177 angegebenen Substitutionen zurückgeführt wird, nicht richtig. In der ersten Annäherung sind indessen beide Kopplungsarten identisch.

Für die Diskussion ist wesentlich, die durch die Funktion komplexen Argumentes in (9) gegebene konforme Abbildung so lebhaft wie möglich zu erfassen. Zunächst substituieren wir

$$z = i\bar{z}' \cdot t\gamma_1, \quad w = i\bar{w}' \cdot t\gamma_1, \quad (11)$$

und erhalten

$$2z' = w' - \frac{1}{w'}. \quad (12)$$

Die Substitution in (11) stellt eine Koordinatenvertauschung und eine Änderung des Maßstabes in beiden Ebenen dar. Sobald Widerstandskopplung hinzutritt, findet außerdem noch eine Drehung statt. Die Funktion in (12) ist eine rationale quadratische Funktion und hat als solche zwei Verzweigungspunkte, in denen die zweiblättrige z' -Ebene zusammenhängt. Diese befinden sich ¹⁾ bei $w' = \pm i$ und $z' = \pm i$ (Fig. 9a u. b). Für große Werte von w' verhält sich die Funktion wie $2z' = w'$. Nähert sich jedoch w' dem Einheitskreise, so bewegt sich z' gegen die Verbindungsgerade der beiden Verzweigungspunkte $\pm i$. Denn aus $w' = e^{i\varphi}$ folgt $z' = i \sin \varphi$. Das Äußere des Einheitskreises in der w' -Ebene wird auf die z' -Ebene lückenlos abgebildet. Setzen wir nun fest, daß die Verbindungsgerade von $\pm i$ der Verzweigungsschnitt sein soll, in welchem die beiden Blätter der z' -Ebene sich durchsetzen, so gelangt man beim Überschreiten dieses Schnittes in das zweite Blatt. Auf der w' -Ebene gelangen wir in das Innere des Einheitskreises. Daß das Innere des Einheitskreises ebenfalls lückenlos auf die z' -Ebene abgebildet wird, bestätigt die Substitution

$$w' = -\frac{1}{w''}, \quad (13)$$

¹⁾ Gleichung (12) läßt die Umformung zu

$$\frac{z' + i}{z' - i} = \left(\frac{w' + i}{w' - i} \right)^2.$$

durch welche sich die Funktion in (12) reproduziert. Zwei Punkten P' und P'' der w' -Ebene, welche dieser Substitution genügen, entspricht in der z' -Ebene ein und derselbe Punkt P (Fig. 9a u. b). Durch die Substitution (13) wird aber das Äußere des Einheitskreises auf das Innere abgebildet. Die geometrische Zuordnung der beiden Punkte P' und P'' ist dadurch gegeben, daß die Vektoren OP' und OP'' gleiche Winkel mit der Achse des Imaginären einschließen, und

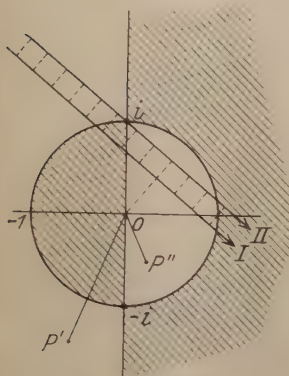


Fig. 9a. w' -Ebene.

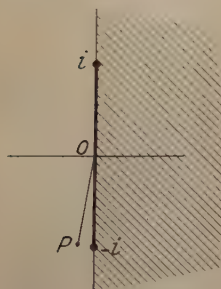


Fig. 9b. z' -Ebene.

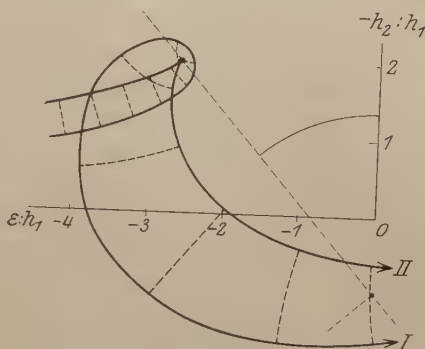


Fig. 10.

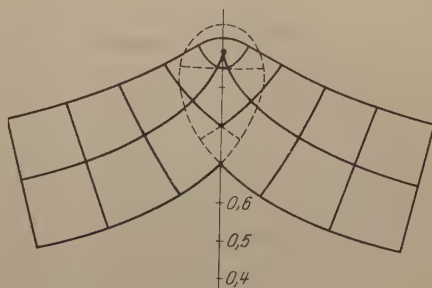


Fig. 11.

daß das Produkt ihrer Beträge gleich 1 ist. Die Hälfte der geometrischen Summe liefert den Punkt P in der z' -Ebene.

Um diese Abbildung auf die Theorie der Eigenenerregung anzuwenden, so liefert für primäre Rückkopplung der lineare Ansatz von a), (1) allgemein das Ergebnis, daß dem erregten Kreise eine negative Eigendämpfung zu erteilen ist. Als solche ist gemäß der in (7) eingeführten Variablen z die Dämpfung h_2 zu wählen. Die Steilheit der Röhre wächst sodann mit wachsendem $-h_2$. Wir betrachten wiederum Kurven mit konstantem δ . Aus (4) folgt, daß für eine solche der reelle Teil von w konstant bleiben muß. Im besonderen hat der

reelle Teil von w für die Nullkurve den Wert $2h_1$. Aus (11) folgt weiter, daß jede Gerade in der w' -Ebene Nullkurve sein kann, je nach dem Wert von $t\gamma_1$. Die Gerade I in Fig. 9a wird zur Nullkurve, wenn $t\gamma_1:2h_1 = 1,5 - 1,3i$ ist. Die Gerade zerschneidet den Einheitskreis in der Weise, daß der obere Verzweigungspunkt vom Mittelpunkt des Kreises getrennt wird. Daher umkreist in der z -Ebene die Nullkurve den Verzweigungspunkt, eine Schleife bildend. In Fig. 10 ist dieselbe bereits um den angegebenen Winkel gedreht. Die Kurve hat bei Resonanz ein unterhalb der Abszissenachse gelegenes Minimum, welches davon herrührt, daß bei Resonanz der koppelnde Widerstand ein Minimum an Energie verzehrt. Die parallele Gerade II in Fig. 9a, welcher ein negatives δ zugeordnet ist, läuft durch den Verzweigungspunkt hindurch. Somit hat die entsprechende Kurve in Fig. 10 im Verzweigungspunkt, in welchem sich die Winkel verdoppeln, eine Spitze.

Sobald $t\gamma_1$ reell ist, bedeutet die Substitution in (11), wie bereits erwähnt, nur Vertauschung der Koordinaten und Änderung des Maßstabes in beiden Ebenen. Zuzufolge (4) geben die Abszissen der zugeordneten Punkte P' und P'' in Fig. 9a ein Maß für die Abweichung der Frequenzen ν_1 und ν_2 von der Resonanzfrequenz. Ebenso geben die Ordinaten ein Maß für die Größen $h_1 - \delta_1$ und $h_1 - \delta_2$. Die Einteilung ist offenbar so getroffen, daß für die obere Halbebene

$$\delta_1 < \delta_2 \quad (14)$$

ist. Nur auf dem Einheitskreise werden beide Dämpfungen einander gleich, und diesem entspricht in der z' -Ebene der Verzweigungsschnitt. Ebenso findet man, daß die Abszisse des Punktes P in Fig. 9b zufolge (7) ein Maß für die Verstimmung der Kreise darstellt und die Ordinate mit wachsender Steilheit zunimmt. Fig. 11 zeigt Kurven konstanter Dämpfung in der z' -Ebene. Diesen entsprechen in der w' -Ebene Gerade parallel zur Abszissenachse mit dem Abstand 0,7, 1, 1,3. Die auf den Doppelpunkt aufgesetzte Schleife verläuft im zweiten Blatt der z' -Ebene. Betrachtet man nur Nullkurven, und zwar in Abhängigkeit von der Kopplung, so ergeben sich Kurven wie in Fig. 12. Für diese ist $t\gamma_1:2h_1 = 0,8, 1, 1,3$. Die darunter befindlichen Kurven geben den Verlauf der Frequenz. Daß die Lage des Doppelpunktes der Nullkurven von der Kopplung unabhängig ist, folgt aus der allgemein gültigen Beziehung

$$\delta_1 + \delta_2 = h_1 + h_2, \quad (15)$$

welche bereits aus (2) eingesehen werden kann. Für $\delta_1 = \delta_2 = 0$ folgt $-h_2:h_1 = 1$. Der Verzweigungspunkt wandert indessen mit zunehmender Kopplung die Ordinatenachse hinauf.

Der Schleifenverlauf läßt erkennen, daß oberhalb des Verzweigungspunktes die zweite Schwingung einen Bereich anomaler Rückkopplung besitzt. Mit wachsender Steilheit nimmt der Ausdruck auf der rechten Seite in (15) ab. Indem aber δ_2 zunimmt, muß δ_1 um so mehr abnehmen. In der Resonanz findet man zwei Schwingungen von derselben Frequenz γ_1 vor. Befindet sich die zweite Schwingung auf dem Maximum der Schleife, im stationären Zustand, so müßte sie bei

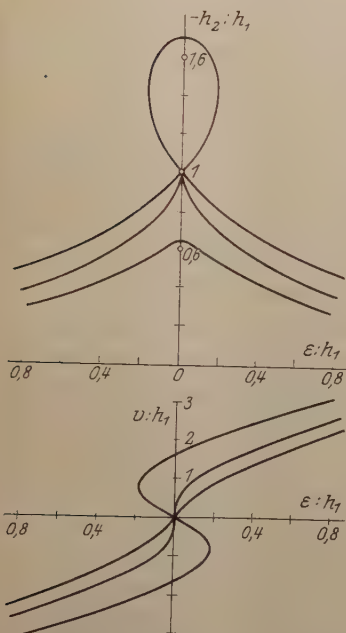


Fig. 12.

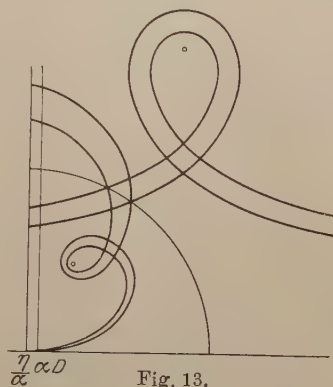


Fig. 13.

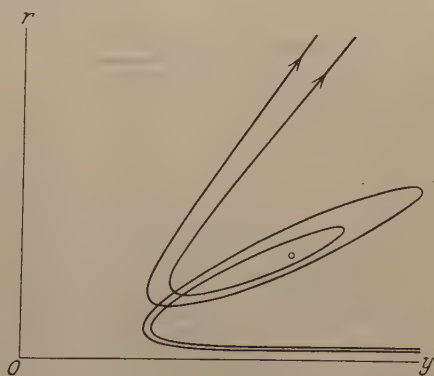


Fig. 14.

einer Verkleinerung der Amplitude abklingen. Da aber Anodenwechselspannung und -strom in Phase bleiben, so kann der Vorgang physikalisch nur so gedeutet werden, daß die Schwingung ihre Energie an die erste Schwingung abgibt. Im Falle einer Amplitudenvergrößerung würde sie der ersten Schwingung Energie entziehen, welche somit als bereits vorhanden vorausgesetzt werden müßte. Eine Möglichkeit, den rückläufigen Teil der Schleife nach c) zu realisieren, besteht nicht, weil hinter der Schwingung die stärker rückgekoppelte

erste Schwingung steht. Indessen erhalten wir durch diese Betrachtung Aufschluß über die physikalische Bedeutung des Umkehrpunktes. Klingt die schwächer rückgekoppelte Schwingung in der Nähe desselben ab, so wird zwangsläufig die stärker rückgekoppelte Schwingung in ihrer eigenen Frequenz einsetzen.

Man könnte vermuten, daß die bei Widerstandskopplung eintretende, in Fig. 10 dargestellte Schleifendrehung nach b) Schwebungen verursacht. Indem aber der stabile Teil der Schleife sehr nahe an der Grenze des anomalen Bereiches liegt, findet dies nicht statt. Je mehr durch Widerstandskopplung die Gerade I in Fig. 9a gegen den Nullpunkt gedreht wird, um so größer werden die Quadrate in der x -Ebene abgebildet, und dies bedeutet, daß die Dämpfung der zweiten Schwingung sich nur wenig ändert. Wie nunmehr auseinandergesetzt wird, ist die Schaltung in Fig. 1 in hervorragendem Maße geeignet, die für das Entstehen von Schwebungen erforderlichen Verhältnisse zu schaffen.

e) Anwendung der Theorie auf die Schaltung in Fig. 1 und experimentelle Angaben. Die entwickelte Theorie gekoppelter Kreise ist unmittelbar anwendbar auf die Schaltung in Fig. 1. Wird mit dem Schwingungskreis (L, R, C) ein zweiter Kreis (L_2, R_2, C_2) magnetisch gekoppelt, so ist die Größe Ω in a), (7) zu erweitern.

$$\Omega = LCn^2 + RCn + 1 - \frac{L_{12}^2 CC_2 n^4}{L_2 C_2 n^2 + R_2 C_2 n + 1}. \quad (1)$$

Setzt man

$$\left. \begin{aligned} n^2 + \frac{R}{L}n + \frac{1}{LC} &= \frac{i}{\sqrt{LC}} \frac{R}{L} w, \\ n^2 + \frac{R_2}{L_2}n + \frac{1}{L_2 C_2} &= \frac{i}{\sqrt{L_2 C_2}} (w - z_2), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

so ergibt die Subtraktion

$$n \frac{R}{L} \left(1 - \frac{R_2 L}{R L_2}\right) + \frac{1}{LC} \left(1 - \frac{LC}{L_2 C_2}\right) = \frac{i}{\sqrt{LC}} \frac{R}{L} z_2. \quad (3)$$

Wir führen die Größen ein

$$r_2 = \frac{R_2 L}{R L_2}, \quad y_2 = \frac{L}{R} \frac{1}{\sqrt{L C}} \left(\frac{L C}{L_2 C_2} - 1\right) \quad (4)$$

und setzen in (3) $\frac{i}{\sqrt{LC}}$ für n ,

$$z_2 = 1 - r_2 + i y_2. \quad (5)$$

Vermittelst der a), (12) entsprechenden Substitution

$$\Omega = i \sqrt{LC} \frac{R}{L} w'' \quad (6)$$

geht (1) über in

$$w'' = w + \frac{a}{w - z_2}, \quad (7)$$

indem sich die Konstante a zu

$$a = \frac{L_{12}^2}{R^2 C L_2} \quad (8)$$

bestimmt. Auch sei an die Substitution von a , (22) erinnert, welche nunmehr lautet

$$w'' = -i w'. \quad (9)$$

Um zu den Variablen r und y zu gelangen, sind auf w' die beiden geometrischen Operationen in Fig. 2a und 2b anzuwenden. Gleichung (7) schreiben wir in der Form:

$$(w'' - z_2) = (w - z_2) + \frac{a}{(w - z_2)}. \quad (10)$$

Betrachten wir Kurven konstanter Dämpfung, so sind zufolge a), (15) in der w -Ebene Gerade zu zeichnen, welche zu der Ordinatenachse parallel laufen; ebenso erhält man in der $(w - z_2)$ -Ebene Gerade, welche zu der Ordinatenachse parallel laufen. In der $(w'' - z_2)$ -Ebene erhält man nach d) bei hinreichender Kopplung Schleifenkurven. Ändert man den imaginären Teil von z_2 , also nach (4) y_2 , so behält die einzelne Gerade der Dämpfung δ in der $w - z_2$ -Ebene ihre Lage bei, aber in der w'' -Ebene wird die Schleifenkurve parallel zur Ordinatenachse verschoben. Somit erhalten wir für die w' -Ebene in (9) das Ergebnis, daß die Schleifenkurve parallel zur Abszissenachse verschoben wird, wenn die Einstimmung des Sekundärkreises geändert, und zwar nach rechts, wenn der Sekundärkreis tiefer gestimmt wird.

Fig. 13 zeigt eine Nullkurve und eine Kurve negativer Dämpfung in der w' -Ebene für den Fall, daß die Dämpfungen der beiden Kreise einander gleich sind. Hinzugesetzt ist der Symmetriekreis der ersten Operation. Je nach der Einstimmung des Sekundärkreises kann nunmehr der Mittelpunkt des Symmetriekreises beliebig auf der Abszissenachse gewählt werden. In Fig. 13 ist eine Spiegelung der beiden Kurven an einem solchen Kreise ausgeführt, dazu ist das Lot auf der Abszissenachse im Punkte αD eingezeichnet, welches die zweite Operation bestimmt. Die Ausführung derselben ergibt die gewünschten Kurven in Fig. 14. Die Frequenz nimmt zu, wenn die Kurven im angegebenen Sinne durchlaufen werden. Mit zunehmender Kopplung zwischen den Kreisen werden in Fig. 13 die Schleifen größer und der Verzweigungspunkt im Innern der Schleife rückt höher. Sobald aber das Spiegelbild am Kreise so beschaffen ist, daß die Schleifen das Lot schneiden oder der Verzweigungspunkt auf der linken Seite des

Loten zu liegen kommt, zerfällt die einzelne Kurve in Fig. 14 in zwei getrennte Äste.

Versuche stellte ich mit einem BE-Verstärkerrohr bei Frequenz $2\pi \cdot 2500$ und mit einem 10-Watt-Rohr bei Frequenz $2\pi \cdot 5500$ an¹⁾. In Fig. 15 bis 19 sind die Versuche mit dem 10-Watt-Rohr beschrieben. Die Röhre war nur schwach geheizt (60 mA Emission). Der Primärkreis war derselbe wie in c). Das Dämpfungsdekrement des Sekundärkreises war um 10 Proz. größer als das des Primärkreises, mithin $\vartheta = 0,044$. Die sekundäre Selbstinduktion verhielt sich zur primären wie 8:10. Die Kopplung wurde elektrisch hergestellt (Fig. 15). Bei

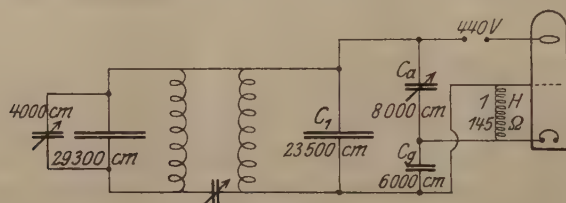


Fig. 15.

den folgenden Angaben betrug die Kopplungskapazität 660 cm, während für die kritische Kopplung 400 cm erforderlich waren²⁾.

Die Erscheinungen, welche an dieser Anordnung zu beobachten waren, sollen die Fig. 16 bis 19, welche Nullkurven in der (C_a, S) -Ebene darstellen, erklären. Als Abszisse sind die Grade des Kondensators C_a aufgetragen. In Fig. 16 bis 18 betrug der Gitterkondensator $C_g = 6000$ cm, und die Zuführung über die Drossel zum Gitter war an das negative Ende des Glühfadens gelegt. Die Figuren veranschaulichen, wie beim Höherstimmen des Sekundärkreises der Umkehrpunkt der höheren Frequenz zu größeren Werten der Kapazität C_a wandert, und der Umkehrpunkt der tieferen Frequenz zu kleineren Werten rückt. Der zur feineren Regulierung an den Sekundärkreis geschaltete Drehkondensator von max. 4000 cm zeigte die Einstellungen von 130° , 105° , 90° . Die verschiedenen Vorgänge werden nunmehr an den Figuren erläutert. In Fig. 16 springt die höhere Frequenz bei 64° an und reißt beim Rückgang bei 41° ab. Beim Fortschreiten setzen die Schwebungen bei 91° ein. Sobald Schwebungen vorhanden sind, finden dieselben in dem Bereich von 86 bis 93° statt. Bei 86° scheidet die tiefere Frequenz aus, bei 93° bricht die tiefere Frequenz

¹⁾ Die Versuche habe ich bei der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie im Laboratorium von Dr. A. Meissner ausgeführt.

²⁾ Gemessen in der Schaltung von Fig. 6.

durch. Beim Rückgang schlägt dieselbe bei 83° in die höhere Frequenz um. In Fig. 17 springt die höhere Frequenz bei 70° an, indessen tritt darauf die tiefere Frequenz hinzu und es stellen sich Schwebungen her. Die Schwebungen finden statt in einem Bereich von 59 bis 76° . Bei 59° scheidet die tiefere Frequenz aus, bei 47° reißt die höhere Frequenz ab. Sobald aber die höhere Frequenz vorhanden ist, setzen beim Fortschreiten die Schwebungen bei 61° ein und bei 76° bricht die tiefere Frequenz durch. Beim Rück-

gang schlägt bei 65° die tiefere Frequenz in die Schwebungen um. In Fig. 18 springt nunmehr beim Fortschreiten die tiefere Frequenz bei 77° an. Beim Rückgang reißt dieselbe bei 58° ab. Schwebungen können in diesem Falle nur erzeugt werden, wenn die Sekundärkapazität zunächst vergrößert wird. Der Zusatzkondensator des Sekundärkreises wird etwa wie in Fig. 17 auf 105° gestellt, dann sind bei einer Einstellung von C_a auf 70° Schwebungen möglich. Diese bleiben bestehen, sobald der Zusatzkondensator des Sekundärkreises auf 90° gestellt wird. Die Schwebungen treten in einem Bereich von 67 bis 74° auf. Bei 67° klingen die Schwebungen ab, und wenn die Schwebungen nochmals hergestellt werden, so bricht bei 74° die tiefere Frequenz durch. Gemäß dem Verlauf der Frequenz wird allgemein die Schwebungsperiode in dem Bereich, in welchem Schwebungen vorhanden sind, mit wachsendem Kondensator C_a tiefer. Solange die Schleife noch klein ist, wird für die Vorgänge der im Innern der Schleife gelegene Verzweigungspunkt maßgebend. Denn vor dem Verzweigungspunkt gehört der obere und der untere Rand der Schleife zwei verschiedenen Schwingungen an, hinter dem Verzweigungspunkt jedoch ein und derselben Schwingung, nämlich der stabilen Schwingung, welche beim Fortschreiten abklingen müßte. Somit können sich die Schwebungen bei Annäherung an den Verzweigungspunkt nicht aufrecht erhalten, und es wird entweder die tiefere Frequenz durchbrechen, wie bisher beschrieben, oder es werden

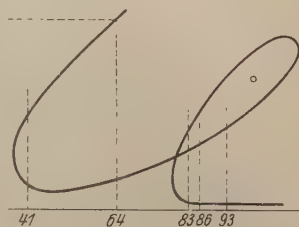


Fig. 16. 130° .

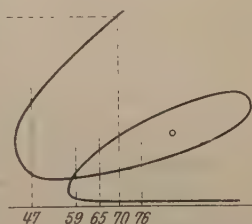


Fig. 17. 105° .

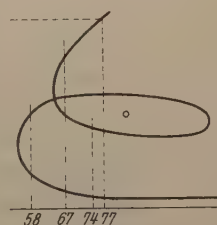


Fig. 18. 90° .

die Schwebungen abklingen. Letzterer Fall kann indessen nur eintreten, wenn an dieser Stelle die anfängliche Steilheit so groß ist, daß sie zufolge der anomalen Rückkopplung die Dämpfung beider Schwingungen positiv macht. Solches wurde beobachtet, sobald der Gitterkondensator auf 4500 cm verkleinert, die Zuführung zum Gitter an das positive Ende des Glühfadens gelegt und der Zusatzkondensator des Sekundärkreises auf 100° eingestellt wurde. Dieser Fall, welcher auch in anderer Hinsicht bemerkenswert ist, wird durch Fig. 19 erläutert. Bei 126° läuft die tiefere Frequenz an und beim Rückgang klingt dieselbe bei 75° ab. Man könnte vielleicht meinen, daß sie in die höhere Frequenz umschlägt. Um indessen die höhere Frequenz zu erhalten, ist ähnlich wie bei Fig. 18 zu verfahren, nämlich der Zusatzkondensator des Sekundärkreises zu vergrößern, bis die höhere Frequenz sich einstellt. Der Kondensator C_a bleibt hierbei auf 75° stehen, der Zusatzkondensator wird nunmehr auf 100° zurückgeführt. Dann findet sich, daß die Schwebungen in einem

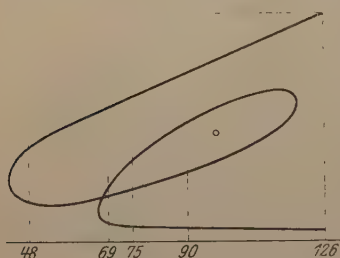


Fig. 19.

Bereich von 69 bis 90° auftreten. Bei abnehmendem C_a scheidet die tiefere Frequenz bei 69° aus, bei 48° reißt die höhere Frequenz ab. Stellt man die höhere Frequenz nochmals her, so setzen bei fortschreitendem C_a die Schwebungen bei 73° ein und klingen bei 90° ab. Der Fall von Fig. 18 befindet sich bereits an der Grenze, bei welcher an Stelle des Durchbrechens der tieferen Frequenz das

Abklingen der Schwebungen tritt. Macht man den Zusatzkondensator des Sekundärkreises um Weniges kleiner als 90°, so treten nur in einem sehr kleinen Bereich Schwebungen auf, welche sowohl bei zunehmendem wie abnehmendem C_a abklingen.

Die Methode der Abbildung gestattet in einfachster Weise die Theorie dreier Schwingungskreise zu entwickeln. Eine solche Untersuchung habe ich bereits vor einem Jahr ausgeführt. Ich entdeckte ein bemerkenswertes Phänomen, welches den vorliegenden Gegenstand betrifft. Diesen Vorgang habe ich auch oszillographisch verfolgt, worüber noch kurz berichtet werden soll.

Berlin, den 13. September 1923.

Struktur- und Intensitätsänderungen im Bandenspektrum durch molekulare Einwirkung¹⁾.

Von Mia Toussaint in Aachen.

Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1923.)

Seit langer Zeit finden sich — in der Literatur verstreut — Beobachtungen über Veränderlichkeiten der Bandenspektren. Im allgemeinen handelt es sich um Zufallsbeobachtungen, und nur wenige haben sich die Aufgabe gestellt, systematisch und gründlich den Ursachen dieser Veränderlichkeiten, wie sie z. B. an den Banden der Kohlenstoffverbindungen gefunden wurden, nachzugehen.

Verschiedene Physiker, die derartige Unterschiede gefunden haben, sahen in ihnen einen Druckeffekt, weil man besonders deutlich den Unterschied wahrnahm, wenn einmal das Spektrum im Lichtbogen unter Atmosphärendruck, das andere Mal unter vermindertem Druck in der Geissleröhre erzeugt wurde. Nur wenige legten Wert darauf, daß gleichzeitig andere Bedingungen: Stromintensität, Temperatur, Spannung usw. sich änderten, und eine systematische Untersuchung der wahren Ursachen dieser Veränderlichkeit ist nicht weiter durchgeführt worden. Daß allein durch Temperaturvariation das Bandenspektrum geändert werden kann, stellten erst v. Angerer²⁾ und Steubing³⁾ einwandfrei fest. [Näheres über beobachtete Änderungen und Bandenbeeinflussung siehe die folgende Literatur⁴⁾ und die ungekürzte Dissertation Marburg.]

Es ist verständlich, daß Bandenspektren leichter auf äußere Einflüsse reagieren als Linienspektren, weil sie Molekülspektren sind. Die komplizierten Molekülgebilde haben eine viel größere Veränderungsfähigkeit als die relativ einfachen Atome. Dadurch lassen sich die Struktur- und Intensitätsänderungen in den Bandenspektren verstehen.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation.

²⁾ E. Angerer, *Ann. d. Phys.* **32**, 549—576, 1910.

³⁾ W. Steubing, *Phys. ZS.* **22**, 507—511, 1921.

⁴⁾ H. Deslandres, *C. R.* **137**, 393—397, 1903; **139**, 1174, 1904; H. Deslandres et d'Azambuja, ebenda **140**, 917, 1905; Hagenbach und Konen, *Phys. ZS.* **4**, 227—229, 1903; J. Stark, ebenda **7**, 355—361, 1906; Haferkamp, *ZS. f. wiss. Phot.* **9**, 19—36, 1911; Fowler und Shaw, *Proc. Roy. Soc. (A)* **86**, 118—130, 1912; Strutt und Fowler, ebenda **S. 105—117**, 1912; A. Perot, *C. R.* **170**, 988—990, 1920; **171**, 229—231, 1920; *P. Zeit., ZS. f. wiss. Phot.* **21**, 1—27, 1921.

Einwirkungen verschiedenster Art sind bei dem Molekülspektrum möglich und müssen in Betracht gezogen werden.

Den Temperatureinfluß habe ich vorher schon erwähnt. Dieser kann direkt und indirekt sein, hervorgerufen durch Heizen von außen oder durch hohe Stromintensität. Durch Erhöhen der Temperatur wird die Bewegungsenergie der Moleküle größer, weil ihre Geschwindigkeit größer wird. Es folgt daraus, daß die Moleküle mit gesteigerter Energie aufeinanderprallen, und eine Änderung des molekularen Aufbaues kann resultieren.

Weitere Änderungen der Molekülbestandteile können durch den Druck hervorgerufen werden. Gesteigerter Druck zieht eine größere Anzahl von Molekülzusammenstößen nach sich. Je größer aber die Zahl der Moleküle ist, desto kleiner wird die freie Weglänge für jedes Molekül. Die Möglichkeit einer Beeinflussung durch den Druck hängt von dem Verhältnis der Leuchtzeit bei der Emission zur Stoßzeit ab. Ist die Stoßzeit von höherer Größenordnung als die Leuchtzeit, so übt auch eine gesteigerte Anzahl von Zusammenstößen keinen Einfluß auf den Emissionsvorgang aus. Dieser kommt erst in Frage, wenn die beiden Faktoren von derselben Größenordnung sind, und ist festzustellen, wenn die Stoßzeit gegen die Leuchtzeit klein ist.

Weitere Änderungen im Aufbau eines Bandenspektrums durch Beeinflussung der Struktur- und Intensitätsverteilung sind durch Einwirkung zugefügter fremder Gase zu erwarten. Verschiedene Möglichkeiten der Beeinflussung sind in diesem Falle zu betrachten:

1. a) Die elektrischen Kräfte der verschiedenen Moleküle können derart aufeinander einwirken, daß neue Molekülbindungen entstehen, die ihrerseits ein spezielles Spektrum emittieren. In diesem Falle spricht man von chemischer Bindung.

b) Durch die elektrischen Molekularfelder kann die Konfiguration eines Moleküls verändert werden, so daß zwar kein artfremdes, wohl aber ein anderes schwingendes Molekül resultiert.

2. Außerdem kann ein Molekül durch ein fremdes mechanisch beeinflusst werden, da durch Zusammenstöße mit Gebilden anderer Masse und Konfiguration sicherlich andere Elektronensprünge veranlaßt werden.

Zieht man dieses alles in Betracht, so ist der Weg gewiesen, wie man die Bandenänderungen studieren soll. Um Kenntnis zu gewinnen, welche Bedingung das Spektrum beeinflusst, muß man bei einem Versuch nur eine Einwirkung als variabel zulassen und die anderen Bedingungen möglichst konstant halten. Will man z. B. feststellen,

welche Veränderungen ein fremdes Gas im Spektrum bewirken kann, so hat man darauf zu achten, daß bei den verschiedenen Beobachtungen Druck, Strombedingungen, Temperatur dieselben bleiben. Um übersichtliche Stromverhältnisse zu haben, ist es ratsam, mit Gleichstrom zu arbeiten. Wechselstrom, auch gleichgerichteter, gibt keine eindeutigen Verhältnisse. Wenig geeignet sind daher auch Induktor, Funkenstrecken, Leidener Flaschen, es sei denn, daß man festlegen will, ob diese gerade beeinflussend auf die Spektren wirken. Ebenso wie man bei den Strombedingungen klar sehen muß, um einwandfreie Resultate zu erzielen, ist darauf zu achten, daß die zu untersuchenden Gase möglichst rein sind. Die Schwierigkeiten, ganz reine Gase herzustellen, sind wohl bekannt, da es nicht immer gelingt, geringe Mengen fremder Bestandteile zu vermeiden, und aus diesem Grunde herrscht auch heute noch bei manchen Spektren Zweifel, welchem Träger bzw. welcher Verbindung das Spektrum zuzuordnen ist. Unklare Bedingungen hat man besonders, wenn man in der Atmosphäre, also mit Flammen, Lichtbogen arbeitet. Diese sind also bei solchen Untersuchungen möglichst zu vermeiden.

Versuchsanordnung. Nach den angegebenen Richtlinien untersuchte ich die Struktur- und Intensitätsänderungen im Bandenspektrum von Kohlenstoffverbindungen und von Stickstoff durch molekulare Einflüsse.

In fast allen Fällen machte ich meine Aufnahmen mit Elektrodenröhren; in einzelnen Fällen wurde zum Vergleich der Lichtbogen herangezogen. Die Entladungsröhren hatten Aluminium- oder Kohleelektroden und waren ähnlich gebaut wie die Röhren, die Steubing zu seinen Joduntersuchungen benutzte (Fig. 1a). Die Elektroden bestanden meistens aus 2 bis 4 mm dicken runden Platten, zur besseren Wärmeableitung wurden einigemal zylinderförmige Elektroden gewählt (Fig. 1b). Die Stromzuführung geschah durch einen in das Glas eingeschmolzenen Platinstift. Mit der Kohle war dieser Stift durch ein Gewinde verbunden. Es empfiehlt sich, um den Kohle- und Platinstift ein Quarzröhrchen zu legen. Dieses verhindert das sonst ziemlich oft auftretende Springen der Einschmelzstellen.

Ehe die Röhre zu Aufnahmen benutzt wurde, wurde sie durch Gleichstrom- und Wechselstrombetrieb sorgfältig gereinigt. Zum Evakuieren diente ein Gaedesches Luftpumpenaggregat (Quecksilberpumpe mit Kapselpumpe). Zum Auffangen der Quecksilberdämpfe aus der Pumpe und anderer Gase aus der Röhre befand sich zwischen Röhre und Pumpe ein Kühlrohr, das in eine Dewarflasche, gefüllt mit Kohlensäureschnee, Äther und Alkohol, tauchte. Zu erwähnen

ist noch, daß die ganze Apparatur verblasen war; es zeigte sich nämlich, daß Kittstellen, je nach der Gasfüllung, Kohlenstoffverbindungen abgaben (Fig. 2).

Bei der Entwicklung der Gase legte ich großen Wert auf die Reinigung. Ich arbeitete im allgemeinen nach den bei Moser¹⁾ angegebenen

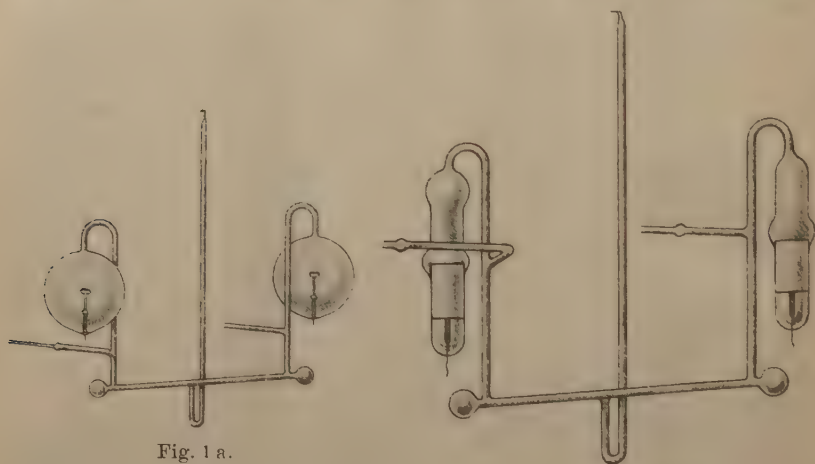


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

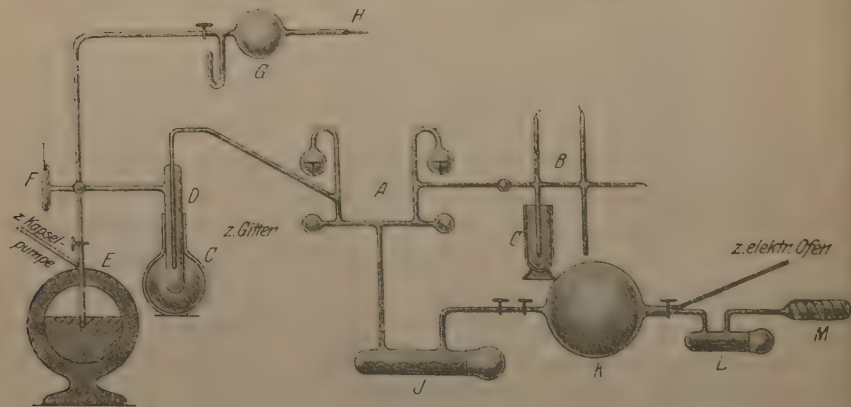


Fig. 2.

Methoden, wählte aber stets trockene Verfahren aus. Zum Entwickeln des Gases diente ein horizontal liegendes, an einer Seite zugeschmolzenes zylindrisches Gefäß aus gewöhnlichem oder schwer schmelzbarem

¹⁾ L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1920.

Glase. Um dieses war eine Heizspirale gelegt. Die Temperaturen ließen sich durch ein Thermoelement jederzeit kontrollieren. Von dem Entwicklungsgefäß strömte das Gas durch Trocken- und Absorptionsgefäße.

In fast allen Fällen arbeitete ich nach der Durchströmungsmethode und beobachtete die Reinheit des Gases okular mit einem kleinen Handspektroskop oder, wenn größere Dispersion erforderlich war, mit einem nach Wellenlängen geeichten Geradsichtspektroskop von Schmidt und Haensch. Wurden Verunreinigungen bemerkt, so brach ich die Aufnahme gleich ab. Die Aufnahmen wurden im allgemeinen mit Hochspannungsgleichstrom an der positiven Säule gemacht.

Meine Aufnahmen machte ich mit einem 3-m-Gitter in der ersten Ordnung. Das Gitter war ein Rowland-Konkavgitter mit 16000 Strichen auf dem Zoll. Gitter, Spalt und Kassettenkreis, der zehn Platten $4\frac{1}{2} \times 12$ cm faßte, waren auf einer Marmorplatte festgegossen. Ich arbeitete mit einer Spaltweite von 0,01 mm. Die Dispersion auf den einzelnen Platten beträgt im Durchschnitt 5,3 Å.-E. pro Millimeter.

Für den roten Teil des Spektrums benutzte ich Wratten-Process-Panchromatic- und Wratten-Panchromaticplatten (letztere waren empfindlicher) und, als diese wegen der hohen Kosten nicht mehr zu beschaffen waren, Westendorp- und Wehner-Pinachrombadeplatten oder Schleussners Panchromapplatten. Für den gelben und grünen Teil des Spektrums erwiesen sich Perutz-Perxantopplatten als die besten. Hauffs orthochromatische Extrarapidplatten gebrauchte ich neben Agfapplatten für den übrigen Teil des Spektrums. Bei letzteren machte sich das grobe Plattenkorn unliebsam bemerkbar.

Darstellung der zu untersuchenden Gase und Besprechung der erhaltenen Spektren nach ihrer Zugehörigkeit. Zur Untersuchung stellte ich die einzelnen Kohlenstoffverbindungen dar, C + N, C + O, C + H, und zwar einmal, indem ich die fertigen Verbindungen in eine Entladungsröhre mit Aluminiumelektroden einließ, das andere Mal, indem ich die Verbindung aus den Komponenten in der Röhre entstehen ließ. Die Spektren der Kohlenstoffverbindungen und ebenfalls die der einzelnen Komponenten wurden für sich allein aufgenommen. Letzteres war erforderlich, weil die Verbindungen zum Teil dissoziiert wurden, und neben dem Spektrum der Kohlenstoffverbindungen auch das der Einzelkomponenten auftrat.

(CN)₂ stellte ich aus Hg(CN)₂ dar. Das Gas wurde in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase durch Erhitzen auf 400° ent-

wickelt, durch eine Kühlschlange über ein Schiffehen mit P_2O_5 in die Entladungsröhre mit Al-Elektroden geleitet. Das Kühlgefäß war mit dem Entwicklungsgefäß durch einen Quecksilberschliff verbunden. Ich machte Aufnahmen mit Gleichstrom- und mit Wechselstrombetrieb. Die Belichtungszeit betrug bei beiden Aufnahmen etwa 8 Stunden. Durch den elektrischen Strom wurden die Cyanmoleküle augenscheinlich zerstört. An den Gaseintrittsstellen lagerte sich ein merkbarer Teil des Kohlenstoffs an den Glaswänden ab.

Das Cyanspektrum erhielt ich ebenfalls, wenn ich eine Entladungsröhre mit C-Elektroden mit reinem Stickstoff beschickte. Den Stickstoff gewann ich durch Erhitzen von Natriumacid. Es zeigte sich auch hier eine starke Kohlenstoffabscheidung, hervorgerufen durch die Beeinflussung der Kohleelektroden. Ich erhielt das Spektrum von Stickstoff und Cyan. Um eine gut durchexponierte Platte zu bekommen, mußte ich 12 Stunden belichten.

Daraufhin machte ich noch eine Aufnahme von demselben Stickstoff mit Al-Elektroden. Hierbei genügte bei denselben Verhältnissen eine Belichtungszeit von einer Stunde. Ich erhielt das reine Stickstoffspektrum, keine Spur von Cyanbanden.

Bei meiner ganzen Untersuchung ist niemals von den roten Banden die Rede, sondern es handelt sich immer um den violetten und ultravioletten Teil des Cyanspektrums.

Die Streitfrage über den Ursprung des sogenannten Cyanspektrums ist bisher noch nicht zur Zufriedenheit entschieden. Grotrian und Runge¹⁾ schreiben die Banden λ 4606, 4216, 3883, 3590, 3360 Å.-E. dem Stickstoff zu. Sie sagen, daß sie in langen Stickstofflichtbögen auftreten, wenn nachweislich weder C noch $(CN)_2$ vorhanden ist. Ihrer Ansicht schließen sich Zeit²⁾ und Uhler und Patterson³⁾ an. Hardtke⁴⁾ gibt in seiner Arbeit Starks Ansicht über das Entstehen der Banden wieder. Stark vermutet, daß die neutralen einatomigen Stickstoffmoleküle die Träger der Cyanbanden seien. Sie sollen im Stickstoff bei hoher Temperatur auftreten, also unter Bedingungen, die eine weitgehende Dissoziation der N_2 -Moleküle erwarten lassen. Doch dürfen die Bedingungen nicht so sein, daß die N-Atome selbst wieder ionisiert werden. Er schließt weiter, daß sie in einer Geissleröhre bei kleinem Druck und genügend hoher Stromstärke

¹⁾ Grotrian und Runge, Phys. ZS. **11**, 545—548, 1914.

²⁾ Zeit, ZS. f. wiss. Phot. **21**, 1—27, 1921.

³⁾ Uhler und Patterson, Astrophys. Journ. **42**, 434—468, 1915.

⁴⁾ Hardtke, Ann. d. Phys. (4) **56**, 363—382, 1918.

vorhanden sein müssen. Durch das Experiment will Hardtke die Richtigkeit dieser Annahmen nachgewiesen haben.

Gegenteiliger Ansicht als die angeführten Autoren sind de Grammont und Drecq¹⁾. Sie lassen die Frage offen, welchem Element oder welcher Verbindung die fraglichen Banden zugehören, stellen aber fest, daß sie keinesfalls entstehen können, wenn nicht wenigstens ganz geringe Spuren von Kohlenstoff vorhanden sind. Sie halten das Cyanspektrum für das empfindlichste Reagens auf geringe Spuren von C.

Zur selben Anschauung bekennt sich Barratt²⁾. Seine Versuche machen es glaubhaft, daß die Cyanbanden an ein Zusammenwirken von C und N gebunden sind. Sie entstehen jedenfalls nicht, wenn eine Komponente fehlt.

Holst und Oosterhuis³⁾ vermuten bei Grotrian und Runge nicht absolut reine Bedingungen. Sie halten das Auftreten der Cyanbanden für gebunden an das Vorhandensein von Stickstoffverbindungen.

Nach meinen während dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen möchte ich dafür eintreten, daß die Cyanbanden nur dann entstehen können, wenn Kohlenstoff und Stickstoff in der Entladungsröhre vorhanden sind. Die Banden waren unter sonst gleichen Bedingungen nie vorhanden, wenn ich reinen Stickstoff in einer Röhre mit Aluminiumelektroden hatte. Selbst überexponierte Aufnahmen bei verschiedenen Strombedingungen zeigen keine Andeutung der betreffenden Bande. Dagegen waren sie immer vorhanden bei Mischungen von Kohlenstoff und Stickstoff, und zwar besonders gut ausgebildet, wenn eines der Elemente nur in Spuren vertreten war. Arbeitete ich mit einer Röhre mit C-Elektroden, so zeigten mir die Cyanbanden zuverlässiger als die Stickstoffbanden, daß noch nicht aller Stickstoff aus der Röhre entfernt war. Umgekehrt waren mir die Cyanbanden ein Zeichen dafür, daß Stickstoff noch nicht ganz frei von Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen war. Besonders schön erhielt ich die Cyanbanden bei einer Röhre mit C-Elektroden. Trotz tagelanger Reinigung der Röhre verschwanden die Cyanbanden nicht, so daß ich zu der Annahme kam, daß der Stickstoff in den C-Elektroden gebunden war und durch die Stromerwärmung allmählich frei wurde. Okular war hierbei der Stickstoff überhaupt nicht zu beobachten.

1) De Grammont und Drecq, C. R. **150**, 1235—1236, 1910.

2) Barratt, Proc. Roy. Soc. (A) **98**, 40—49, 1920.

3) Holst und Oosterhuis, Proc. Amsterdam **23**, 727—728, 1921.

Die^a Aufnahmen zeigten bei langer Belichtung kaum sichtbare Andeutungen der N-Banden. Ich vermute, daß das Cyanspektrum nicht der Verbindung $(\text{CN})_2$ zuzusprechen ist, aber wohl einer CN-Verbindung, C_xN_y , die unter gewöhnlichen Umständen nicht stabil ist, sondern erst dann auftritt, wenn die Komponenten nur in geringer Menge vorhanden sind oder bei hoher Temperatur zusammentreffen wie im Lichtbogen oder in der Cyanflamme.

C + O-Verbindungen erhielt ich, indem ich in die Entladungsröhre mit Al-Elektroden CO oder CO_2 oder in die Röhre mit C-Elektroden O einleitete.

Das CO_2 stellte ich durch Erhitzen von MgCO_3 dar. Das Gas strömte über verschiedene Schiffchen mit P_2O_5 in die Röhre.

CO entwickelte ich aus CaO und $\text{Ca}(\text{COO})_2$ und leitete es über festes KOH und P_2O_5 zur Absorption von CO_2 und H_2O . Trotz sorgfältiger Arbeit ist es mir nicht gelungen, das CO ganz frei von N zu bekommen. Okular waren die Banden nicht sichtbar, doch auf den photographischen Platten im Ultravioletten waren sie zu erkennen und neben ihnen verstärkt die Cyanbanden. Erst bei der letzten Aufnahme von CO sind die Stickstoffbanden ganz verschwunden und die Cyanbanden schwach angedeutet.

Kohlenoxyde bildeten sich ebenfalls, wenn ich O in die Entladungsröhre mit C-Elektroden einließ. Dieser O war aus KMnO_4 gewonnen. Es erwies sich als sehr schwierig, ihn ganz frei von H zu erhalten. Darum verschmolz ich in die Apparatur einen Glaszylinder mit einer Palladiumspirale, die mir Geheimrat Classen in freundlicher Weise zur Verfügung stellte. An dieser Stelle möchte ich Herrn Geheimrat Classen hierfür und ebenfalls für die Überlassung zahlreicher Reagenzien meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Es erwies sich als notwendig, bei den Versuchen mit O- und C-Verbindungen alle Hähne in der Apparatur zu vermeiden, weil das Hahnenfett angegriffen wurde und Dämpfe abgab. Bei Al-Elektroden und O-Füllung erhielt ich das reine Sauerstoffbandenspektrum. Ich möchte hervorheben, daß ich besonders bei niedrigen Drucken in der positiven Säule auch die negativen Sauerstoffbanden beobachtete. Dieses und gleichzeitig das sogenannte Kohlenoxydspektrum traten auf, wenn ich dieselbe Röhre mit CO oder CO_2 beschickte oder O in eine Röhre mit C-Elektroden einließ. In den drei letzten Fällen war das Spektrum in der Hauptsache identisch.

Dieses ist leicht erklärlich, weil wir wahrscheinlich jedesmal ein Gemisch von verschiedenen C—O-Verbindungen in der Entladungsröhre

haben und dazu noch freien Sauerstoff. Die verschiedenen sich überlagernden Bandenspektren eignen sich nicht gut zur Untersuchung, weil sowohl das Sauerstoffspektrum als das sogenannte Kohlenoxydspektrum sich durch großen Bandenlinienreichtum auszeichnet, ohne daß charakteristische Banden von einfacher Bauart und guter Definition hervortreten.

Kohlenwasserstoffe stellte ich nur auf eine Weise her, indem ich H in die Entladungsröhre mit C-Elektroden brachte. H erhielt ich durch Erhitzen eines Palladiumröhrchens mit der Leuchtgasflamme. Zunächst machte ich H-Aufnahmen mit Al-Elektroden. Auffallend war dabei die starke Zerstäubung der Elektroden, die sonst in Gasen mit geringem Atomgewicht nicht auftritt. Ich erhielt bei einer Stromstärke von 12 mA das Viellinienspektrum des Wasserstoffs und von der Balmerreihe nur H_α , aber nicht sehr stark.

Bei meinen H-Aufnahmen mit C-Elektroden erhielt ich eigentümlicherweise nicht die im Kayser'schen Handbuch der Spektroskopie¹⁾ angegebenen Kohlenwasserstoffbanden, sondern immer das sogenannte Kohlenoxydspektrum, obgleich ich keine Spur des Sauerstoffspektrums entdecken konnte, wohl aber H_α und H_β deutlich sichtbar waren. Dieses Spektrum erhielt ich immer, wenn irgendwelche Verunreinigungen in der Entladungsröhre waren, gleichzeitig mit den roten und blauen Wasserstofflinien, dagegen ohne Andeutung vom Sauerstoffspektrum. Feuchtigkeit kann man meiner Meinung nach nicht für das Erscheinen der Kohlenoxydbanden verantwortlich machen; denn die Apparatur, die monatelang ohne Veränderung im Gebrauch war, enthielt sicherlich kein Wasser, und die Gase wurden immer sorgfältig mit P_2O_5 getrocknet. Ich wage nicht zu entscheiden, welcher Verbindung die Banden zugehören. Der Ursprung der im Kayser'schen Handbuch als Kohlenoxyd-, Kohlenwasserstoff- und Swanspektrum gekennzeichneten Banden scheint mir bisher noch nicht endgültig geklärt. Jedenfalls werden auch noch in der neueren Literatur Stimmen laut, die diese Spektren anderen C-Verbindungen zuschreiben, als die Namen angeben. Das sogenannte Swanspektrum, das dem C-Molekül zugeschrieben wird, findet sich auf keiner meiner Platten. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete — Vakuumröhre, niedriger Druck, Spannung bis 4800 Volt und Stromstärken von 10 bis 15 mA — eigneten sich nicht zu seinem Zustandekommen. Runge²⁾ gibt an, daß er sie erhielt, wenn er mit hohen Spannungen (Leidener Flaschen,

1) Handbuch der Spektroskopie von Kayser.

2) Runge, Astrophys. Journ. 2, 74—79, 1899.

Funkenentladung und Induktionsspule) und ziemlich hohem Druck arbeitete. Bei Verminderung des Druckes wurden die Banden schwächer.

Die Zusatzgase. Durch zwei Gase suchte ich diese Spektren zu beeinflussen, durch Jod, ein elektronegatives Gas von verhältnismäßig hohem Atomgewicht 126,92, und durch Argon, ein elektropositives Gas, Atomgewicht 39,88. Diese Gase suchte ich möglichst rein darzustellen. Bei J gelang dies vollständig. Mit einer sorgfältig gereinigten Röhre mit C-Elektroden gelang es mir, ein vollständig reines Jodspektrum zu erhalten, frei von irgendwelchen C-Verbindungen.

Schwierig gestaltete sich die Reindarstellung von Argon. Ar wurde in einer Bombe von den Linde-Werken in Höllriegelskreuth geliefert und sollte nach Analyse noch 7,6 Proz. N und 0,1 Proz. O enthalten. Es galt diese zu entfernen. Nach verschiedenen Methoden habe ich dies zu erreichen gesucht. Spuren von N waren aus dem Ar nicht zu entfernen. Ich machte Ar-Aufnahmen mit Entladungsröhren, mit Al-Elektroden und mit C-Elektroden. Es zeigte sich, daß sich bei Argonfüllung wegen der großen Wärmeentwicklung zylindrische Elektroden (Fig. 1b) besser eigneten als plattenförmige.

Die verschiedenen Aufnahmen, die wir nachher miteinander vergleichen werden, wurden unter denselben Bedingungen gemacht. Die Stromstärke betrug im Durchschnitt 15 mA, die Spannung 4500 Volt, der Kathodendunkelraum schwankte zwischen 0,5 bis 1 cm. Auch bei Mischungen von Gasen legte ich Wert darauf, daß diese Bedingungen konstant beibehalten wurden.

Das Registrierphotometer. Um die erzielten Resultate anschaulicher und übersichtlicher zu gestalten, photometrierte ich eine Anzahl meiner Aufnahmen mit einem Registriermikrophotometer. Dieses wurde von Weber im Aachener Physikalischen Institut nach dem Prinzip des Photometers von W. Moll¹⁾ gebaut.

Die Photometrierung erfolgt bei diesem Photometer mittels einer sehr empfindlichen Thermosäule von ganz geringer Trägheit (Einstellungszeit < 2 Sekunden), die von der Firma Kipp & Zonen in Delft geliefert war. Die photographische Platte wurde durch ein Uhrwerk mit einem Mikrometerschlitten unter dem Mikroskop verschoben, das an Stelle des Okulars hinter einem feinen Spalt die Thermosäule trug. Zur Beleuchtung wurde der geradlinige Glühfaden

¹⁾ Moll, Proc. Phys. Soc. London **33**, 207, 1921.

einer kleinen Halbwattlampe durch ein Mikroskopobjektiv von geeigneter Brennweite und Apertur auf die zu messende Platte abgebildet, die Spannung der Lampe während der Registrierzeit an einem empfindlichen Voltmeter kontrolliert. Die den Schwärzungen entsprechenden Thermoströme wurden mit einem Galvanometer von Hartmann und Braun gemessen und mittels Lichtzeiger auf einer Registriertrommel mit photographischem Papier projiziert. Die Trommel war durch einen Metalldraht, der durch ein Gewicht gleichmäßig gespannt war, zwangsläufig mit dem Mikrometerschlitten verbunden und folgte so den Bewegungen des Schlittens ganz automatisch. Das Übersetzungsverhältnis war 1:10 gewählt, so daß also 1 mm der Platte 1 cm auf dem Registrierstreifen entspricht. Während der Registrierungen wurden zeitweise 0-Marken aufgenommen, um die Konstanz der Anordnung zu prüfen. [Näheres über die Bedeutung der 0-Marken und dergleichen siehe die angegebene Literatur¹⁾.]

Die ganze Registriereinrichtung war stabil auf der Marmorplatte einer früheren Gitteraufstellung aufgebaut. Besonderen Wert möchte ich darauf legen, daß jede Einzelheit in den Registrierkurven reell und jederzeit wieder reproduzierbar ist. Durch wiederholtes Photometrieren ein und derselben Platte konnte ich feststellen, daß man Kurven erhält, die bis zu den kleinsten Zacken absolut identisch verlaufen²⁾.

Besprechung der Registrierkurven. Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die Spektren von H, O, N, C + H, C + O, C + N. Es zeigte sich, daß nur ein Teil der Bandenspektren zu beeinflussen war, weder Jod noch Argon brachten in den Banden von O und C + O oder C + H irgendwelche Änderungen — unter meinen Versuchsbedingungen — hervor. Anders verhielt es sich mit den Cyan- und Stickstoffbanden. Diese zeigten erhebliche Unterschiede, je nach der Art der Beeinflussung. In Betracht kommen dabei Linienverschiebungen, Auftreten neuer Linien, absolute und relative Intensitäts-

¹⁾ Siegbahn, Ann. d. Phys. **42**, 689—728, 1913; Lindh, ZS. f. Phys. **6**, 303—310, 1921; Coster, Phil. Mag. **43**, 1089—1090, 1922.

²⁾ Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß es sich hier nicht um absolute, sondern um relative Intensitätsmessungen handelt und daß hier nur solche Schwärzungen in Betracht gezogen sind, bei denen nicht durch Fehler von wenigen Prozent, wie sie durch die Emulsion oder die Gelatine oder die verschiedene Plattendicke entstehen, die Ergebnisse zweifelhaft erscheinen könnten (vgl. Vortrag von L. S. Ornstein auf der zweiten Physikertagung in Bonn am 16. bis 22. September 1923 und Rassa Riwin, Das Wesen der Lichtzerstreuung in flüssigen Kristallen. Dissertation Utrecht).

änderungen. Auf keiner meiner Aufnahmen beobachtete ich eine Verschiebung der Linien.

Die folgenden Registrierkurven enthalten als Ordinaten direkt die Schwärzungen und als Abszissen die Wellenlängen.

Betrachten wir zunächst die Cyanbande λ 3884 Å.-E. mit den Unterbandenköpfen λ 3872, 3862, 3855, 3850 Å.-E. Ich bringe als Beispiel zunächst die Banden, wie ich sie im Kohlebogen erhielt, dann einige Aufnahmen der beeinflussten und unbeeinflussten Banden, wie sie entstanden, wenn ich reine oder gemischte Gase durch Gleichstrom in der Entladungsröhre erregte und dazu eine Aufnahme von Cyan mit Induktorbetrieb.

Im Kohlelichtbogen (I) ist der Abfall der Bande von λ 3884 zu λ 3872 Å.-E. ziemlich steil. Der erste Teil der Bande ist nicht gut aufgelöst, man kann einzelne Bandenlinien nicht gut unterscheiden. Zählt man die Bandenlinien von der Kante λ 3872 Å.-E. an rückwärts, so liegt das Bandenminimum zwischen der fünften und sechsten Linie. Vergleichen wir hiermit Kurve IIa, die Cyan in einer Entladungsröhre mit Al-Elektroden bei Gleichstrombetrieb darstellt. Der Intensitätsabfall ist nicht so plötzlich wie beim Lichtbogen. Die Bande unterscheidet sich wesentlich von der vorhergehenden dadurch, daß drei Linien 3, 5 und 7 besonders verstärkt hervortreten. Das Minimum liegt zwischen der vierten und fünften Linie nach obiger Zählung. Einen ganz anderen Eindruck macht dieselbe Bande auf Kurve IIb. Sie wurde gewonnen, indem $(\text{CN})_2$ durch Wechselstrom erregt wurde. Nach dem Minimum, das an derselben Stelle liegt wie beim Lichtbogen, steigt die Intensität der Bandenlinien wieder erheblich an. Während beim Lichtbogen (I) und $(\text{CN})_2$ mit Gleichstrom (IIa) die letzte Bandenlinie vor der Kante λ 3872 Å.-E. intensiver ist als die vorhergehende, zeigt sich bei $(\text{CN})_2$ mit Wechselstrom (IIb) der umgekehrte Intensitätsverlauf. In Kurve IIb erscheint die sechsletzte Linie stark hervorgehoben im Verhältnis zu 5 und 7. Auch im ersten Teil der Bande ist die stetige und gleichmäßig fallende Tendenz der Intensität nicht so ausgeprägt wie bei Kurve I. Dagegen scheint sie besser aufgelöst als die Gleichstromaufnahme und bietet größere Intensitätsdifferenzen zwischen den einzelnen Linien. Kurve III zeigt die Aufnahme dieser Bande, die erhalten wurde, als bei Aufnahme des Kohlenoxydspektrums geringe Mengen Stickstoff als Verunreinigungen auftraten. Den ersten verwaschenen Teil der Bande wollen wir nicht zum Vergleich heranziehen, weil das Ende einer Kohlenoxydbande sich der Cyanbande überlagert. Danach zeigt sich ein ähnlicher Verlauf

I

Schwärzung

Wellenlänge

3850
3855
3862
3872
3884

IIa.

Schwärzung

Wellenlänge

Ib.

Schwärzung

Wellenlänge

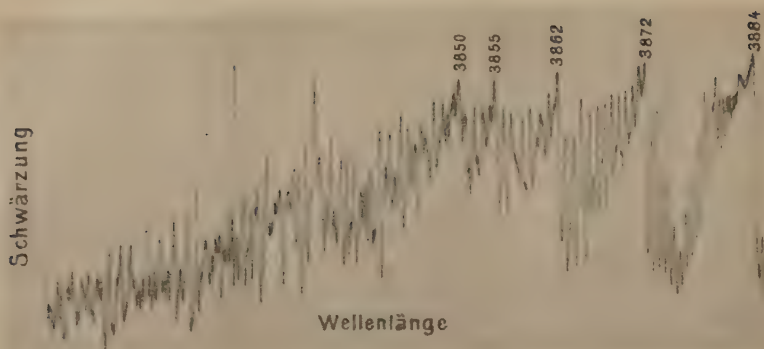
II.

Schwärzung

Wellenlänge

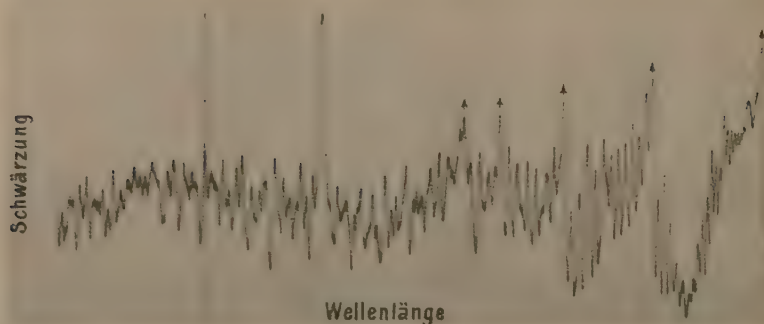
IV.

Schwärzung



V.

Schwärzung



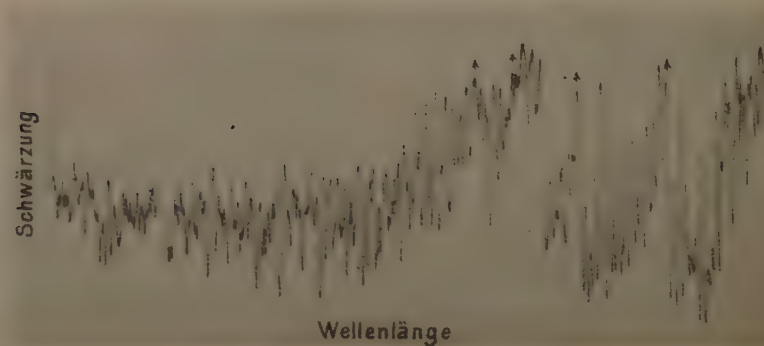
VI.

Schwärzung



VII.

Schwärzung

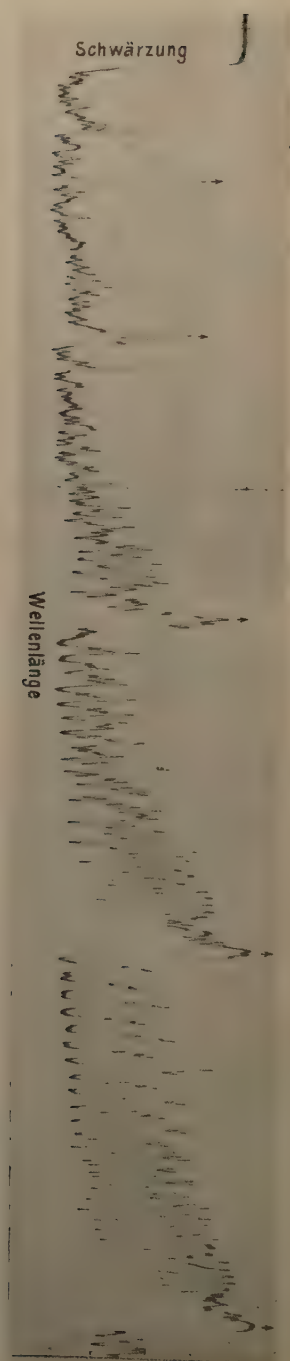


wie in Kurve I. Nur ist Kurve III stärker verwaschen und daher scheinbar linienärmer als im Falle I. Das Minimum hat sich um eine Bandenlinie verschoben, es liegt zwischen 4 und 5 wie bei IIa. Kurve IV und V zeigen das Cyanspektrum, beeinflusst durch Argon, und zwar ist der Argonzusatz bei V entschieden größer als bei IV, wo nur geringe Mengen Argon mitwirken und daher der Stickstoff stark hervortritt. Beide Kurven zeigen in der Bande λ 3884 Å.-E. beim oberflächlichen Betrachten einen ähnlichen Verlauf. Vergleicht man dagegen die Intensitäten der einzelnen Linien, so findet man Unterschiede. Im ersten Bandenteil folgen bei IV auf die erste Zacke sechs Linien, deren Intensität mit einer Ausnahme sanft abfällt. Bei Kurve V sehen wir an derselben Stelle einen zickzackmäßigen Verlauf der Intensität. Auch die drei folgenden Linien unterscheiden sich in ihrem Intensitätsverhältnis. Ebenfalls ist die Intensität der Linien in der Umgebung des Minimums bei V durch den größeren Argoneinfluss etwas stärker heruntergedrückt. Der Auslauf der Bande stimmt bei beiden Kurven überein. Stellt man die beiden Kurven den vier vorhergehenden gegenüber, so findet man die meiste Ähnlichkeit mit Kurve IIb. Wesentliche Verschiedenheiten liegen wieder im ersten Bandenteil bis zum Minimum. Bandenlinie 9 (von hinten gezählt) ist bei IIb von gleicher Intensität wie 10, im Gegensatz zu Kurve IV und V, wo wir wie bei I ein Fallen der Intensität beobachten. Ebenfalls sind die Intensitäten von 12 bis 19 gänzlich verschieden. Die in Kurve II verstärkte Linie 6 zeigt bei IV und V geringe Intensität ähnlich wie bei I und III. Ein anderes Bild wie die vorhergehenden bietet Kurve VI. Es ist eine der schon vorher erwähnten Aufnahmen, die Jod und Spuren von Argon in einer Röhre mit Kohleelektroden darstellt. In dem betrachteten Gebiet liegen keine Argonlinien. Die absoluten Intensitätsänderungen sind durch das kontinuierliche Jodspektrum bedingt. Dieses ist in gleicher Intensität auf der ganzen Platte vorhanden, ändert also nichts an den relativen Intensitätsverhältnissen. Bei dieser Aufnahme überwiegt Jod die anderen Gase erheblich, Argon ist nur in so geringen Mengen vorhanden, daß es kaum einen Einfluß auf das Aussehen der Banden ausüben kann. Charakteristisch für diese Kurve ist das verwaschene Aussehen, der Verlauf stimmt am meisten mit Kurve I überein. Nach dem Minimum erfolgt ebenso wie dort kein erheblicher Anstieg zu Bande λ 3872 Å.-E. hin. Der Abfall der Intensität in Bande λ 3884 Å.-E. ist ganz allmählich und gleichmäßig. Kurve VII zeigt die Intensitätsverhältnisse bei einem geringen Jodzusatz. Auch diese Kurve weist erhebliche Veränderungen auf. Es hat den An-

IX



X



IX.

VIII.

Schwärzung

Schwärzung

3642

3672

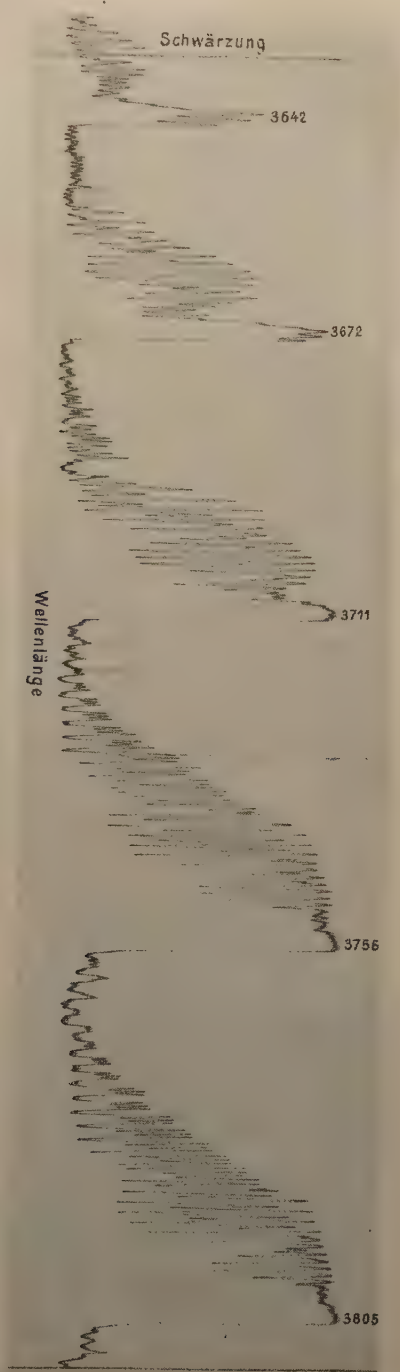
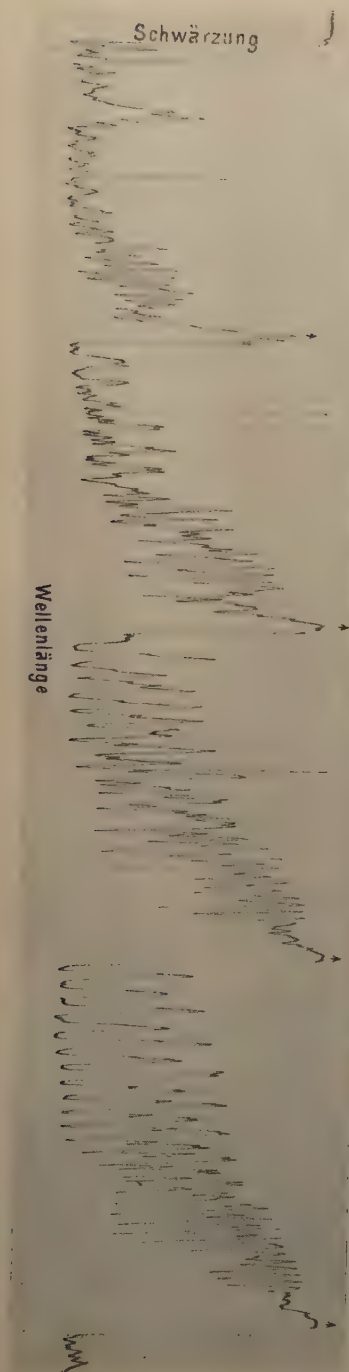
3711

3756

3805

Wellenlänge

Wellenlänge



schein, als ob eine Serie von Bandenlinien sehr verstärkt worden wäre. Die relativen Intensitätsverhältnisse sind in allen Teilen der Bande gänzlich verändert. Das Minimum ist verschoben und liegt zwischen Linie 6 und 7.

Die zweite Bandengruppe mit dem Kopf $\lambda 3872 \text{ \AA.-E.}$ ist einfacher gebaut. Ebenso wie in der vorhergehenden Bandengruppe lassen sich die Unterschiede bei den verschiedenen Aufnahmen leicht verfolgen. Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, daß bei VII augenfällige Dubletts hervortreten, die bei IV und V schon angedeutet sind und auf den Einfluß der fremden Gase zurückzuführen sind.

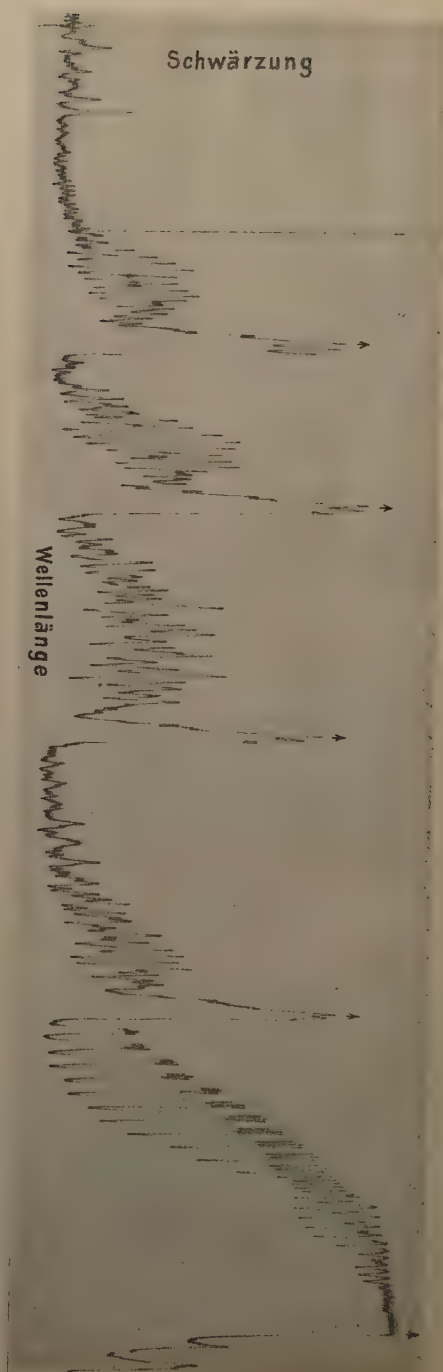
Dieses Hervortreten von Dubletts findet sich ebenfalls in der Bande $\lambda 3862 \text{ \AA.-E.}$, sobald sie beeinflusst wird. Unbeeinflusst besteht diese Bande aus sieben Linien, deren Intensität auf I und VI zum Schwanz hin abfällt. Bei III, IV und V verflacht sich der Intensitätsabfall immer mehr, um bei IIa und b und VII ein deutliches Minimum zu zeigen. Die Linien 1, 2, 3 sind hier so stark gehoben, daß sie die folgende Kante an Intensität übertreffen, dagegen sind besonders bei VII die ersten Linien nach der Kante $\lambda 3862 \text{ \AA.-E.}$ stärker heruntergedrückt als bei den anderen Kurven. Auch die Banden $\lambda 3855$ und $\lambda 3850 \text{ \AA.-E.}$ sind bei den verschiedenen Aufnahmen gänzlich anders gestaltet. Ein Eingehen auf die Differenzen ist wegen der Unübersichtlichkeit der Bande zu schwierig. Beim oberflächlichen Beobachten fallen aber die großen Verschiedenheiten schon ins Auge. Die beeinflussten Banden zeigen einen viel größeren Linienreichtum als bei Kurve I. Wir können dieses wieder auf das Auftreten von Dubletts zurückführen. Fremde Linien stören den Bandenverlauf nicht. Nur die stark hervortretende Linie auf IV und V gehört dem Argon an. Kurve III kann zum Vergleich nicht mehr herangezogen werden, weil der Auslauf der Cyanbande sich mit einer Kohlenoxydbande deckt.

Soviel über die Veränderlichkeit der sogenannten Cyanbanden. Ich wende mich im folgenden der Veränderlichkeit der Stickstoffbanden zu.

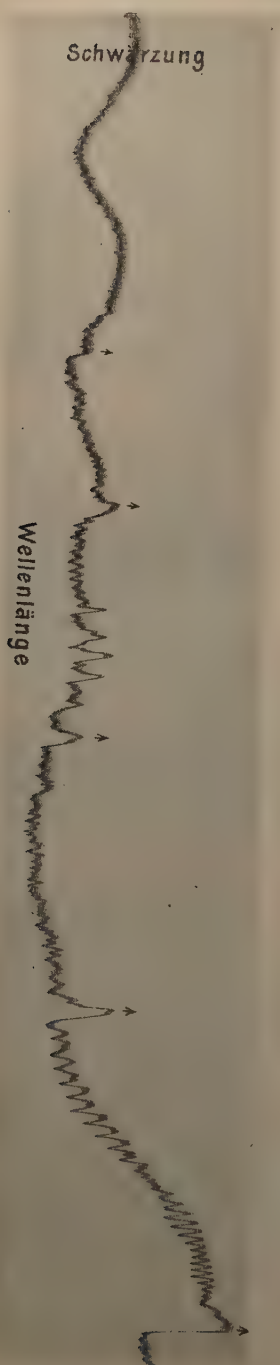
Zur Besprechung habe ich die Bande $\lambda 3805 \text{ \AA.-E.}$ mit den Kanten $\lambda 3756, 3711, 3672, 3642 \text{ \AA.-E.}$, die Bande $\lambda 3577 \text{ \AA.-E.}$ mit den Kanten $\lambda 3537$ und 3501 \AA.-E. , die Bande $\lambda 3371 \text{ \AA.-E.}$ mit den Kanten $\lambda 3339, 3310, 3285, 3268 \text{ \AA.-E.}$ und die Bande $\lambda 3159 \text{ \AA.-E.}$ mit den Kanten $\lambda 3136, 3117, 3104 \text{ \AA.-E.}$ ausgewählt. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß diese Banden nur eine Auswahl aus dem ganzen sehr



XVII.

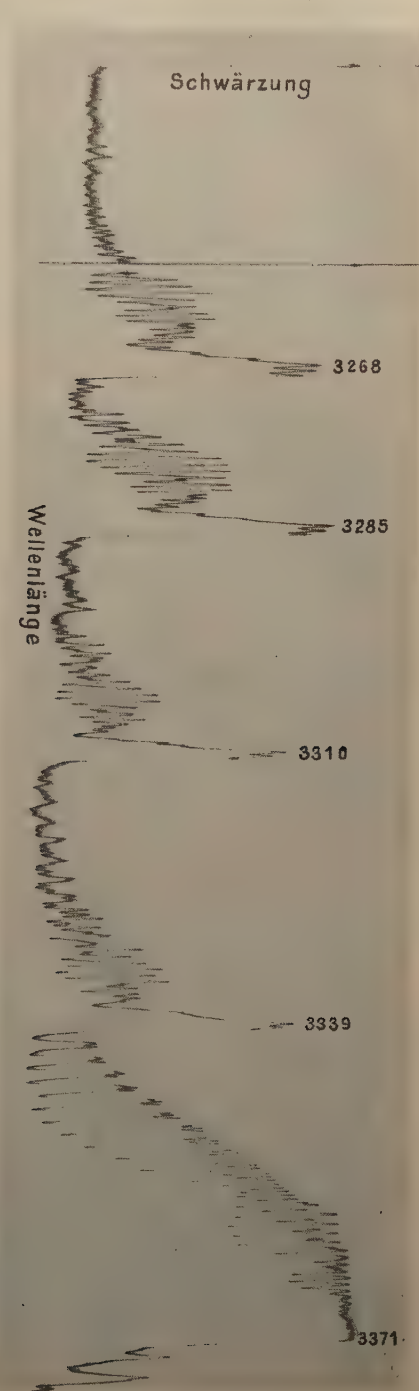
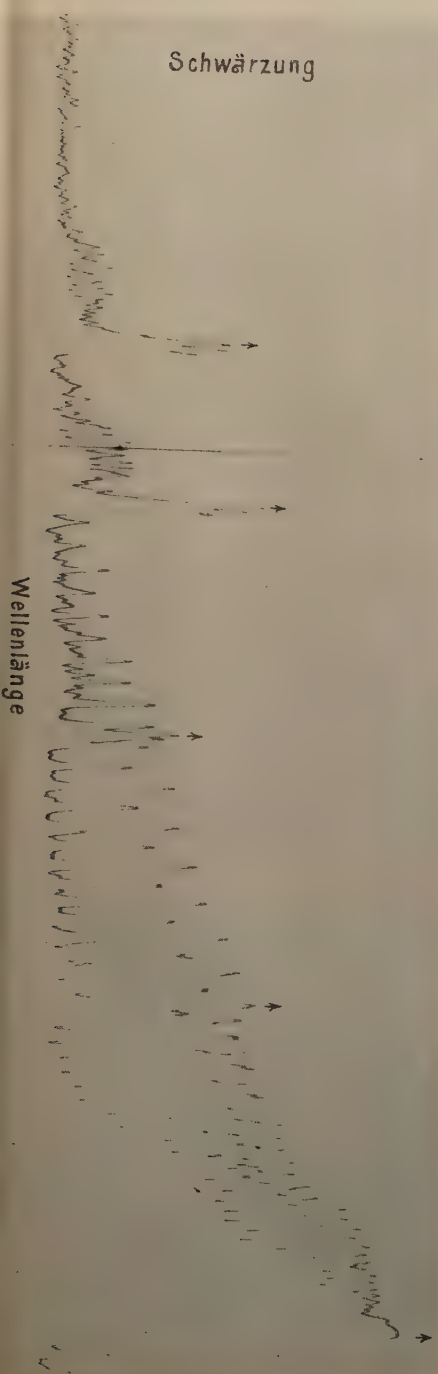


XVIII.

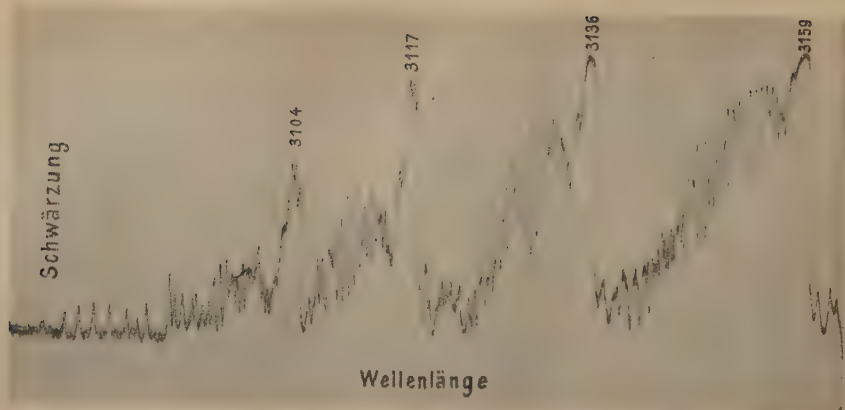


XVI.

XV.



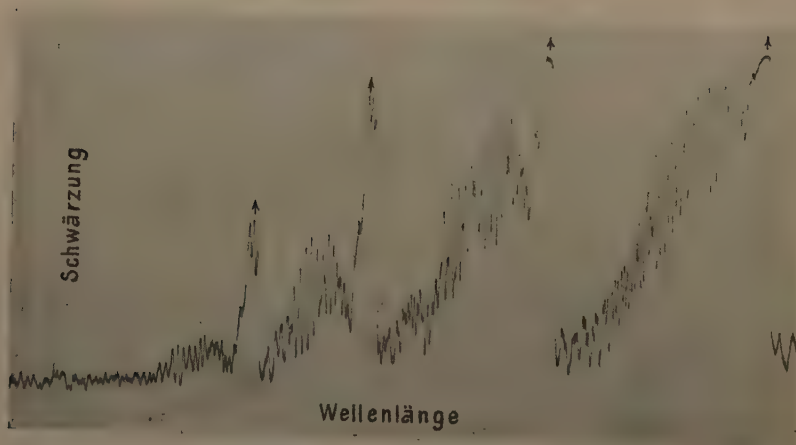
XIX.



XX.



XXI.





reichhaltigen Material bedeuten, das allgemein die Änderungen zeigt. Da die Stickstoffbanden einen besonders ins Auge fallenden regulären Bau haben, sind die Änderungen hier noch deutlicher und relativ durchsichtiger, so daß wir besser erkennen können, in welcher Weise das eine und andere Zusatzgas seine Wirkung äußert.

Kurve VIII stellt reinen Stickstoff dar, und zwar die Bandengruppe $\lambda 3805 \text{ \AA.-E.}$ Kurve IX und X zeigen dieselben Banden, beeinflusst durch Argon, und zwar überwiegt in X das Argon den Stickstoff viel stärker als in IX, wenn auch hier das Verhältnis von Argon zu Stickstoff ungefähr wie 92:8 ist. Der stärkere Einfluß von Argon in X kommt in der Kurve klar zum Vorschein. Über den Bandenkopf selbst kann man nichts aussagen, weil er zu wenig aufgelöst ist. Daß es auch bei größerer Dispersion nicht möglich ist, die enggedrängten Linien im Kopf aufzulösen, darauf weisen schon Hermersdorf¹⁾ und Deslandres²⁾ hin.

Die unbeeinflusste Bande zeigt einen steilen Intensitätsabfall. Man sieht hinter dem Kopf deutlich das Minimum, d. h. die Nullstelle nach der neueren Zählweise und darauf rasch abklingend die wohldefinierten und aufgelösten Triplets, an denen die Beeinflussung weiterhin deutlich erkennbar ist. Im letzten Auslauf der Bande sind einzelne Linien nicht mehr sicher erkennbar und verlieren sich im Plattenkorn. Zwischen dem undefinierbaren Bandenkopf und diesen Triplets liegt noch eine Anzahl von nur unvollkommen aufgelösten Linien, von denen eine immer stark in der Intensität gehoben ist, während die zwischenliegende sich in der allmählichen Intensitätssteigerung den Triplets anschließt. Vergleichen wir Bande $\lambda 3805 \text{ \AA.-E.}$ auf VIII mit der-

¹⁾ Hermersdorf, Ann. d. Phys. **11**, 161, 1903.

²⁾ Deslandres, C. R. **138**, 317—323, 1904.

selben auf IX, so erkennt man, daß der Intensitätsabfall in der beeinflussten Bande viel flacher ist als bei VIII. Man kann die Kurve bis zum folgenden Kopf λ 3756 Å.-E. verfolgen. Die Triplets sind in ihrer Intensität gehoben, und zwar die einzelnen Komponenten verschieden stark. Das erste Triplettglied ist am stärksten, wenig schwächer ist das zweite, während das dritte gegen die vorhergehenden viel schwächer ist; die letzten Glieder der Bande erscheinen als Dubletts. Die in der Intensität auseinandergezogenen Triplets liegen nicht auf gleicher Höhe. Eine Gruppe ist stärker hervorgehoben als die folgende, es wechselt eine von großer Intensität mit einer von kleiner ab. Auch die Liniengruppe zwischen dem Bandenkopf und den erwähnten Triplets zeigt auf IX andere Intensitätsverhältnisse als auf VIII. Ferner möchte ich aufmerksam machen auf die Minima zwischen den einzelnen Linien, die ebenfalls verschiedene Intensitätsverhältnisse aufweisen.

Kurve X zeigt durch den verstärkten Argoneinfluß alle Veränderungen in viel erheblicherem Maße. Die Triplets sind in ihrer Intensität so auseinandergeschoben, daß der Fall von 1 zu 3 gleichmäßig erfolgt. Der Unterschied zwischen der stärkeren und schwächeren Triplettgruppe ist wohl erkennbar, aber nicht mehr so groß, weil die intensiveren Triplets nicht mehr so stark hervorgehoben sind. Die Dubletts, die auf IX die Bande beschloss, scheinen hier auch als gut getrennte Triplets, die sich den vorhergehenden gleichmäßig anschließen. Der Intensitätsabfall in der Bande ist ebenso flach, wie bei IX, wenn die absolute Intensität auch heruntergedrückt ist. Dies liegt an der geringen Menge Stickstoff, die bei der Aufnahme nur mehr vorhanden war. Die stark hervorgehobene Einzellinie zwischen den Triplets gehört dem Argon an, auf IX ist sie eben erst angedeutet. Dies beweist, daß Stickstoff spektral viel empfindlicher ist als Argon. Das Argonspektrum wird vollständig unterdrückt, solange es noch mit chemisch nachweisbaren Mengen Stickstoff gemischt ist.

Dieselbe Liniengruppe tritt etwas variiert in den folgenden vier Banden auf. Die Beeinflussung ist der der vorhergehenden Bande entsprechend. In der Gruppe λ 3672 und λ 3642 Å.-E. werden einige Argonlinien sichtbar.

Verfolgen wir jetzt den Einfluß des Jods auf diese Banden (Kurve XI). Er ist nicht so in die Augen fallend wie der Argoneinfluß. Der Intensitätsabfall in den einzelnen Banden ist flacher als in den nicht beeinflussten Banden und die Auflösung ist besser. Die Intensitätsverteilung in den Triplets stimmt in den beiden Fällen nicht überein; während im reinen Stickstoff das mittlere Glied in der

Intensität manchmal verstärkt ist, finden wir in der beeinflussten Bande dieses Glied gerade geschwächt. Die Intensitätsverteilung in den gut aufgelösten Bandenlinien nach der Kante ist, sowohl was Maxima als was Minima angeht, verschieden. Der regelmäßige Intensitätsabfall ist in diesem Bandenteil durch den Jodeinfluß gestört. In den Unterbanden wiederholt sich die Art der Beeinflussung. Auch bei ihnen sind hauptsächlich relative Intensitätsänderungen festzustellen.

Bei den folgenden Banden λ 3577 Å.-E. mit den Unterköpfen λ 3537 und λ 3504 Å.-E. werde ich nur einige Verschiedenheiten hervorheben. Das Charakteristische der vorigen Bande ist auch hier wieder vorhanden. Unterschiedlich zu λ 3805 Å.-E. ist der Auslauf der unbeeinflussten Bande (Kurve XII) etwas länger. Die Intensitätssteigerung in den Linien vor λ 3537 Å.-E. ist wahrscheinlich nicht reell, sondern durch Überstrahlung durch die folgende Kante hervorgerufen. Der Intensitätsabfall in den unbeeinflussten Banden ist um so flacher, je mehr Argon auf den Stickstoff einwirkte; in demselben Verhältnis wächst auch die Auflösung der Linien in den Banden (Kurve XIII weniger Argon, Kurve XIV mehr Argon, entsprechend den vorigen Bandengruppen). Ebenso wie in der Bande λ 3805 Å.-E. lassen sich sowohl bei λ 3577 Å.-E. als bei λ 3537 Å.-E. zwei sich abwechselnde Liniengruppen unterscheiden, die in der Intensität differieren, jede aber eine abfallende Kurve bildet. Mit wachsendem Argoneinfluß werden die Bandenköpfe in der Intensität heruntergedrückt; man vergleiche die Köpfe λ 3504 Å.-E. auf XII, XIII, XIV. Dasselbe war auch bei den letzten Unterbanden der vorigen Gruppe bemerkbar.

Aus praktischen Gründen war es diesmal unmöglich, die durch Jod beeinflusste Bande zu photometrieren.

Ich komme jetzt zur Besprechung der Bande λ 3371 Å.-E., die der Bande λ 3805 Å.-E. analog gebaut ist. Wir haben hier wieder die reinen Stickstoffbanden XV und die Stickstoffbanden, beeinflusst durch Argon XVI und Jod XVII und XVIII. Analog zu λ 3805 Å.-E. erscheint die durch Argon beeinflusste Bande XVI gänzlich gestört. Die Kurve XVII ist oberflächlich gesehen der Kurve XV ähnlich, doch erscheinen auch hier die Dubletts als Triplets und man beobachtet veränderte Verhältnisse bezüglich Maxima und Minima der Intensität.

Während die zweite Kante λ 3339 Å.-E. im reinen und von Jod beeinflussten Stickstoff in ihrer Intensität vor den anderen Bandenlinien stark hervorragt, ist sie durch den Argoneinfluß so heruntergedrückt, daß sie mit den anderen Bandenlinien ungefähr auf gleicher Stufe steht. Diese sind in der Intensität stark gehoben.

Die von Jod beeinflusste Bande ist im Bau ähnlich. Relative Intensitätsunterschiede lassen sich auch bei ihr feststellen, im ganzen ist sie etwas besser aufgelöst als die reine Bande und hat einen etwas längeren Auslauf.

Größere Unterschiede finden sich in der folgenden Bande λ 3310 Å.-E., die unbeeinflusst der Bande λ 3339 Å.-E. ganz analog gebaut ist. Die durch Jod beeinflusste Bande zeigt einige sehr intensive Linien in der Mitte, die nicht etwa dem Jod selbst angehören. Der Auslauf der Bande ist bis zur nächsten Kante zu verfolgen.

Kurve XVIII (und später XXII) zeigt die Stickstoffbande stark durch Jod beeinflusst, und zwar überwiegt in der Mischung das Jod bei weitem. Sie kann nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil die Bande durch das kontinuierliche Jodspektrum mit seinen Intensitätsmaxima und -minima deformiert wird. Man erkennt aber doch, daß durch den reichlichen Jodzusatz das Spektrum ein verwaschenes Aussehen erhält.

Die nächste Stickstoffbande λ 3159 Å.-E. besteht aus vier Unterbanden (Kurve XIX reiner Stickstoff). Abgesehen von einzelnen Intensitätsverschiebungen, bewirkt geringer Jodzusatz (XXI) auch hier wieder eine bessere Auflösung der Bande, während Argon (XX) die Intensität einiger Bandenlinien im Auslauf der ersten Bandengruppe so stark hebt, daß der ganze Bau ein anderes Aussehen erhält.

Diskussion der Ergebnisse. Ich möchte die Ergebnisse kurz diskutieren.

A. Die Cyanbanden. Nach meiner Auffassung läßt es sich schwer feststellen, welche Kurve die Cyanbande in ihrer reinsten ursprünglichen Form wiedergibt. In jedem Fall liegt irgend eine Beeinflussung vor, entweder durch fremde Gase oder durch die Erregungsbedingungen. Das letztere kommt besonders für die Bande im Lichtbogen in Betracht. Hier haben wir andere Stromstärken und andere Temperaturen als in der Entladungsröhre, und diese bewirken Strukturänderungen und geben der Bande einen langen, aus zahlreichen Linien bestehenden Auslauf. Die Strukturänderungen in den anderen Kurven sind zum geringsten Teil auf Bruchstücke von fremden Banden zurückzuführen. Erwähnt habe ich schon vorher die Überlagerung der Kohlenoxydbande an einigen Stellen der Cyanbande auf III. Bei einigen anderen Aufnahmen, z. B. bei II a, II b und VII kommen Stickstoffbanden als Störungen zum Vorschein. Im Auslauf der Bande λ 3862 Å.-E. zeigen sich hier drei in der Intensität wachsende Linien, die dem durch Dissoziation entstandenen Stickstoff zuzuschreiben sind. Bei der (CN)₂-Aufnahme — mit Gleichstrom als Erreger — erwähnte ich schon die

drei hervortretenden Linien 3, 5 und 7 im ersten Bandenteil; auch sie gehören dem Stickstoff an. Die bei einigen Kurven in derselben Bande verstärkte Linie 2 ist dagegen reell. Das Auftreten einiger Argonlinien und das kontinuierliche Jodspektrum erwähnte ich schon vorher. Sie bilden keine erheblichen Fehlerquellen.

Neben diesen Intensitätsstörungen treten eine Anzahl von Veränderungen auf, die man auf den Einfluß von zugefügten Gasen zurückführen muß. Diese Gase sind nicht immer willkürlich zugeführt worden, wie z. B. Jod und Argon, sondern haben sich zum Teil durch Vorgänge bei der Entladung, z. B. Dissoziation, gebildet. Nehmen wir die durch Gleichstrom erregte $(\text{CN})_2$ -Aufnahme II a. Wenn die Cyanbanden einer Verbindung CN entsprechen, so haben wir bei Stromdurchgang sicherlich sowohl N, N_2 , als auch $(\text{CN})_2$ in der Röhre, die ihren Einfluß auf die Bande ausüben können. Sowohl Stickstoff als Cyan können sich auch gegenseitig beeinflussen, so daß diese Moleküle in ihrem Strahlungsprozeß schon anormal sind und in diesem Zustand vielleicht anders auf das CN-Gebilde einwirken als in ihrem gewöhnlichen Strahlungszustand. Diese Beeinflussungsfaktoren muß man bei allen Aufnahmen mit Entladungsröhren in Betracht ziehen.

Die Beeinflussung durch Argon und geringe Mengen Jod hat augenscheinlich eine bessere Trennung der Linien — das Erscheinen von Dubletts — zur Folge und eine Verstärkung zahlreicher Linien. Dabei wirkt hier Jod kräftiger als Argon. Reichlicher Jodzusatz gibt den Banden ein verwaschenes Aussehen. Quantitative Resultate über die Art der Beeinflussung kann ich nicht angeben, weil ich die ursprüngliche Bande nicht kenne.

B. Die Stickstoffbanden. Beim Stickstoff liegt die Sache anders. Hier kenne ich die reinen Stickstoffbanden mit dem starken Intensitätsabfall und dem kurzen Auslauf. Durch den Einfluß von wenig Jod wird die Intensität des Schwanzes etwas gehoben und an einzelnen Stellen verwandeln sich Dubletts in Triplets; die Trennung der Linien wird also besser. Dieses ist nicht der Fall, wenn das Jod den Stickstoff stark überwiegt. Bei reichlichem Jodzusatz verschwinden die Feinheiten der Stickstoffbanden; das ganze Spektrum erscheint verwaschen.

Stärker wirkt Argon auf die Stickstoffbanden ein. Der Intensitätsauslauf der Banden verflacht sich stark, gleiche Glieder in den Dubletts und Triplets erfahren eine Verstärkung; die Bande wird, was die Intensität ihrer Linien angeht, so verschieden beeinflusst, daß man leicht die einzelnen Serien erkennen kann. Die Scheidung ist um so größer, je größere Mengen des beeinflussenden Gases vorhanden sind.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß dieselben Quantensprünge im positiven, negativen und Nullzweig der Bande die gleiche Beeinflussung durch ein fremdes Gas erfahren. Quantitative Beobachtungen würde man an diesen Banden anstellen können, wenn ihr Kopf aufzulösen wäre¹⁾. Es gelang mir nicht, festzustellen, welche Bandenlinien gleichen Quantensprüngen zugehörig sind, die Zweige lassen sich von der Nullstelle zum Kopf hin wegen ungenügender Auflösung nicht mit Sicherheit verfolgen. Es steht jedenfalls fest, daß bei Argonzusatz höhere Quantensprünge häufiger werden, und die verschiedene Beeinflussung der Triplettkomponenten im Stickstoffspektrum läßt erkennen, daß wir es nicht mit eigentlichen Triplets zu tun haben, daß vielmehr die einzelnen Glieder verschiedenen Serien angehören.

Eine Beeinflussung des Swanspektrums durch Argon beobachtete schon Runge²⁾, und er stellte fest, daß im unbeeinflussten Spektrum schwache Triplets und starke Dubletts auftraten, im beeinflussten die Verhältnisse umgekehrt waren. Hier wurde also die ganze Gruppe gleichmäßig angegriffen, was auf ihre Zusammengehörigkeit schließen läßt, während beim Stickstoff das Gegenteil vorliegt.

Die Beeinflussung durch die beigemischten Gase kann verschiedener Art sein. Ich beschränke mich auf die willkürlich zugefügten Gase, das elektronegative Jod und das positive Argon. Das Spektrum des ursprünglichen Gases kann sich ändern, weil sich neue chemische Verbindungen bilden, dieses könnte z. B. bei der Beeinflussung des Cyspektrums durch Jod eintreten, indem sich vorübergehend JCN bildete, wenn ich diese Verbindung auch nicht für sehr konstant in der Entladungsröhre halte.

Die erregten Moleküle können beeinflusst werden durch die elektrischen Felder des zugemischten Gases. Dies käme bei Jod in Betracht, weil es stark negativen Charakter hat, und hierauf würde man die chemische Einwirkung ebenfalls zurückführen können.

Als weitere Möglichkeit ist die Stoßwirkung der zugefügten Gase in Betracht zu ziehen. Es ist anzunehmen, daß die verschiedenen konstituierten Atome und Moleküle einen verschiedenen Stoßeffect erzielen, und es würde einleuchtend sein, daß die komplizierten Jodmoleküle den normalen Emissionsprozeß mehr stören würden als das einfachere Argonatom. Das beeinflusste Stickstoffspektrum zeigt, daß

¹⁾ Eine Auflösung des Bandenkopfes erhält man auch nicht bei größerer Dispersion des Gitters, siehe Hermersdorf und Deslandres.

²⁾ Runge, *Astrophys. Journ.* 2, 74—79, 1899.

der Argoneinfluß größer ist. Es ist klar, daß ein normal schwingendes Molekül durch diese verschiedenen Einwirkungen in einen ganz verschiedenen Oszillationszustand versetzt werden kann, der Möglichkeiten des neuen Emissionszustandes sind unendlich viele, so daß jede quantitative und qualitative Änderung in der Gaszusammensetzung eine Änderung im Spektrum hervorrufen kann.

Zusammenfassung.

1. Die Spektren von H, O, N, C + O, C + H, C + N wurden an der positiven Säule und bei Gleichstrombetrieb auf ihre Beeinflussbarkeit durch Argon und Jod untersucht. Es zeigte sich, daß die fremden Gase beim Cyan- und Stickstoffspektrum Veränderungen hervorriefen, auf die übrigen dagegen nicht einwirkten.

2. Die Veränderung des sogenannten Cyanspektrums durch Argon und Jod scheint in den meisten Bandenteilen regellos zu sein. Gesetzmäßigkeiten sind nicht sicher nachweisbar, weil sie durch störende Einflüsse überdeckt werden.

3. In dem wohldefinierten, durch keine Störungen verunstalteten Stickstoffspektrum ruft Argon- und Jodzusatz ganz gesetzmäßige Veränderungen hervor.

4 a. Argon bewirkt beim Cyanspektrum das Auftreten eines deutlichen Minimums in der Bande λ 3884 Å.-E. Die Feinheit der Banden wird sehr verbessert, außerdem treten zahlreiche relative Intensitätsänderungen in den einzelnen Linien auf.

4 b. Beim Stickstoffspektrum ruft Argon einen ganz flachen Intensitätsabfall hervor. Die Bandenlinien, besonders im Auslauf der Banden, sind in der Intensität stark gehoben. Die Feinheit ist erheblich verbessert. An Stelle von einfachen Linien treten Dubletts, an Stelle von Dubletts Tripletts auf. Die Intensitätsverhältnisse bei den Bandenlinien lassen deutlich verschiedene Serien erkennen.

5 a. Jod beeinflusst die Cyanbande verschieden, je nach der zugesetzten Menge. Wenig Jod zu viel Cyan bewirkt bessere Auflösung der Bande und starke Intensitätssteigerung einzelner Bandenlinien, die vielleicht einer Serie angehören. Viel Jod zu wenig Cyan gibt den Banden ein verwaschenes Aussehen; Feinheiten sind nicht mehr zu erkennen.

5 b. Ähnlich ist der Jodeinfluß bei der Stickstoffbande, wenn auch nicht so ausgeprägt. Besteht das Gasgemisch aus wenig Jod und viel Stickstoff, so treten in der Hauptsache relative Intensitätsänderungen auf; dagegen läßt eine reichliche Jodmenge neben weniger

Stickstoff die Bande verwaschen erscheinen. Genaue Angaben lassen sich im letzten Fall wegen des kontinuierlichen Jodspektrums nicht machen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Aachen, ausgeführt. Ich möchte nicht versäumen, Herrn Professor Dr. W. Steubing, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er ihr stets entgegenbrachte, und für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Starke, danke ich herzlichst für die große Liebenswürdigkeit, mit der er stets die Mittel zur Ausführung meiner Arbeit bewilligte.

Ein Teil des zu den Untersuchungen benötigten Materials wurde aus Mitteln der Helmholtzgesellschaft bestritten, der ich hierfür meinen besten Dank schulde.

Aachen, im März 1923.

Zur Quantentheorie des Strahlungsgleichgewichts.

Von A. Einstein in Berlin und P. Ehrenfest in Leiden.

(Eingegangen am 16. Oktober 1923.)

In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit über die Vereinbarkeit der Planckschen Strahlungsformel mit der Quantentheorie der Zerstreuung der Strahlung an frei bewegten Elektronen hat W. Pauli ein interessantes statistisches Gesetz für die Wahrscheinlichkeit aufgestellt, mit welcher die nach der Theorie von Compton und Debye möglichen Elementarakte der Quantenzerstreuung in einem (isotropen) Strahlungsfelde stattfinden. Es handelt sich hierbei um einen Elementarprozeß der Zerstreuung, bei welchem einerseits ein Quant aus einem Richtungsbereich $d\kappa$ und Frequenzbereich $d\nu$ in einen Richtungsbereich $d\kappa'$ und Frequenzbereich $d\nu'$, andererseits gleichzeitig ein Elektron aus einem dreidimensionalen Geschwindigkeits- (bzw. Impuls-) Bereich $d\omega$, in einen anderen, davon endlich verschiedenen Bereich $d\omega'$ durch Stoß übergeführt wird, derart, daß bei diesem Übergang Impuls- und Energiesatz gewahrt bleiben. Für die Wahrscheinlichkeit solcher „Übergänge bestimmter Art“ hat Pauli hypothetisch das Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$dW = (A\varrho + B\varrho\varrho')dt \quad (1)$$

angegeben. Hierbei bedeutet ϱ die zu ν , ϱ' die zu ν' gehörige Strahlungsdichte, während A und B von der Wahl der Elementarbereiche abhängige, von $\varrho(\nu)$ aber unabhängige Größen bedeuten. Pauli zeigt, daß bei Gültigkeit eines statistischen Gesetzes von dieser Form ein Elektronengas mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung mit einem Planckschen Strahlungsfelde von gleicher Temperatur in statistischem Gleichgewichte verharret.

Was an dieser Gleichung paradox anmutet, ist das zweite Glied der Klammer, demzufolge die Anzahl der an einem (etwa quasi-ruhenden) Elektron pro Zeiteinheit stattfindenden Elementarakte der Zerstreuung rascher als proportional der Strahlungsdichte wächst, und abhängig ist von der Strahlungsdichte ϱ' derjenigen Frequenz ν' , welche das durch den Elementarakt modifizierte Quant aufweist. Aber Pauli zeigte, daß bei Weglassen dieses Gliedes die Wiensche statt der Planckschen Strahlungsformel bei thermischem Gleichgewicht gelten müßte, und erblickt in diesem Gliede den quantentheoretischen Ausdruck für diejenigen Eigenschaften der Strahlung, welche in der Undulationstheorie als Interferenzschwankungen erscheinen.

Der eine von uns hat in einer früheren Arbeit¹⁾ statistische Elementargesetze für die Aufnahme und Abgabe von Strahlung durch ein Bohrsches Atom angegeben, aus welchen die Plancksche Strahlungsformel folgt. Wir stellen uns nun die Aufgabe, jene früher aufgestellten Elementargesetze mit der Formel (1) in Verbindung zu bringen, in solcher Weise, daß die Grundlagen beider theoretischen Betrachtungen aus einem einheitlichen und allgemeineren Gesichtspunkt abgeleitet werden. In der Tat zeigt sich, daß auf diese Weise eine gewisse Vertiefung unserer Auffassung über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und materiellen Teilchen gewonnen werden kann. Bei der Darstellung wollen wir im folgenden von den ursprünglichen Elementargesetzen ausgehen und diese schrittweise verallgemeinern.

§ 1. Die ursprünglichen statistischen Hypothesen und ihre Beziehung zur Planckschen Strahlungsformel²⁾. Es werde ein Molekül oder Atom betrachtet, das gewisser Quantenzustände Z fähig sei. Z und Z^* seien zwei derartige Zustände mit der Energie ε bzw. ε^* ($\varepsilon^* > \varepsilon$), welche durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Quants $\varepsilon^* - \varepsilon = h\nu$ ineinander übergehen können. Es befinde sich in einem isotropen Strahlungsfelde, dessen Strahlungsdichte ϱ eine vorläufig beliebige Funktion von ν sei. Es sollen für die Übergänge zwischen den Zuständen Z und Z^* die folgenden Wahrscheinlichkeitsgesetze maßgebend sein: 1. Für den Übergang eines im Zustande Z befindlichen Moleküls nach Z^* unter Aufnahme eines Quants $h\nu$ (positive Einstrahlung)

$$dW = b\varrho dt. \quad (2)$$

2. Für den Übergang eines im Zustande Z^* befindlichen Moleküls nach Z unter Abgabe eines Quants $h\nu$ unter der Einwirkung des Strahlungsfeldes (negative Einstrahlung)

$$dW = b\varrho dt. \quad (3)$$

3. Für den Übergang eines im Zustande Z^* befindlichen Moleküls nach Z unter Abgabe eines Quants $h\nu$ ohne die Einwirkung des Strahlungsfeldes (spontane Ausstrahlung)

$$dW = a dt. \quad (4)$$

Die gesamte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $Z^* \rightarrow Z$ eines in Z' befindlichen Moleküls ist also

$$dW = (a + b\varrho) dt. \quad (5)$$

¹⁾ A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121—128, 1917.

²⁾ Dieser Paragraph enthält nichts Neues gegenüber der zitierten früheren Abhandlung.

Die Gewichte bzw. Wahrscheinlichkeiten der Quantenzustände Z sind hierbei alle als gleich ($= 1$) angenommen. Wir nehmen an, daß sich Quantenzustände von höherem Gewicht stets als Inbegriff mehrerer diskret verschiedener Quantenzustände von gleicher Energie auffassen lassen.

Sind viele solcher Moleküle in der Strahlung vorhanden, so gilt zwischen der Zahl n der Moleküle im Zustande Z und der Zahl n^* der Moleküle im Zustande Z^* die Boltzmannsche Beziehung

$$\frac{n^*}{n} = e^{-\frac{\varepsilon^* - \varepsilon}{\kappa T}} = e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}}. \quad (6)$$

Damit sich an dieser Verteilung durch Strahlungsaustausch der ins Auge gefaßten Art nichts ändere, muß gemäß (2) und (5) die Bedingung erfüllt sein

$$nb\rho = n^*(a + b\rho). \quad (7)$$

Aus (6) und (7) folgt

$$\rho = \frac{\frac{a}{b}}{\frac{h\nu}{e^{\kappa T}} - 1}, \quad (8)$$

also die Plancksche Strahlungsformel, wofern die Koeffizienten a und b nur stets die Relation

$$\frac{a}{b} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (9)$$

erfüllen.

§ 2. Ausdehnung dieser Betrachtung auf den Fall, daß die Moleküle frei beweglich sind. Zunächst eine Bemerkung, welche für das Verständnis des Folgenden nützlich ist, und welche sich auch bei Pauli findet. Es ist für die Ableitung des § 1 nicht wesentlich, daß das Molekül nur diskreter Zustände bzw. Energiewerte fähig sei. Ist nämlich die Zustandsdichte eine kontinuierliche Funktion im Phasenraume, so ersetzen wir die Zustände Z, Z^* durch unendlich kleine Zustandsgebiete von gleicher Wahrscheinlichkeit a priori, zwischen denen ein Strahlungsübergang unter Wahrung der Beziehung $\varepsilon^* - \varepsilon = h\nu$ möglich ist. Dann mögen Gleichungen von der nämlichen Form gelten wie die Gleichungen (2), (3), (4). Da auch die Gleichung (6) gilt, ändert sich nichts Wesentliches an unserer Betrachtung.

Wenn ferner das betrachtete Molekül mit Bezug auf die Strahlungseinwirkung anisotrop ist, so wird der ins Auge gefaßte Elementarprozeß bzw. dessen Wahrscheinlichkeit auch von der Orientierung des Moleküls und von der Richtung und Polarisierung des Strahlenbündels

abhängen, welches mit dem Molekül bei dem betrachteten Elementarprozeß in Wechselwirkung tritt. Für die nach diesen Gesichtspunkten spezialisierten Elementarprozesse und deren „Inverse“ werden wieder die Betrachtungen des § 1 gelten. Dabei ist jedoch ein Umstand zu beachten, auf den wir bisher keine Rücksicht zu nehmen brauchten, den wir jetzt ins Auge fassen müssen.

Wir dürfen den Übergang $Z^* \rightarrow Z$ nicht einfach als die zeitliche Umkehrung des Vorganges $Z \rightarrow Z^*$ betrachten. Nicht nur müßte in diesem Fall der letztere Vorgang das Quant in der entgegengesetzten Richtung entsenden, als es bei dem ersteren Vorgang aufgenommen wurde, so daß beide Vorgänge einander bezüglich ihres Einflusses auf das statistische Gleichgewicht nicht ausgleichen würden, sondern in gewissen Fällen, z. B. beim Vorhandensein eines konstanten Magnetfeldes und eines Wasserstoffatoms im Sinne der Bohrschen Theorie existieren die inversen Bewegungsvorgänge zu Z und Z^* überhaupt nicht. Wir müssen vielmehr für unsere Betrachtung annehmen, daß zu jedem Übergange $Z \rightarrow Z^*$ ein Übergang $Z^* \rightarrow Z$ existiere, derart, daß bei dem ersteren Prozeß ein Quant von derselben Richtung und überhaupt derselben Art absorbiert wird, wie es bei dem letzteren emittiert wird. Für die so definierten Übergänge sollen die in § 1 angegebenen statistischen Gesetze gelten.

Nun gehen wir zu dem Fall über, daß die Moleküle beweglich sind und unter dem Einfluß des Strahlungsprozesses ihre Geschwindigkeit ändern. In diesem Falle ist der Zustand des Moleküls durch die Geschwindigkeitskomponenten seines Schwerpunkts mitbestimmt, bzw. die Zustandsgebiete Z und Z^* durch Elementarintervalle dieser Geschwindigkeitskomponenten. ε und ε^* bedeuten dann die Werte der Gesamtenergie inklusive kinetischer Energie. Die Elementarprozesse bestimmter Art betreffen dann stets nur Wechselwirkung mit Strahlung eines bestimmten Richtungskegels. Die Konstanten a und b hängen auch hier natürlich von der Wahl des betrachteten Elementarprozesses ab. Ist die Beziehung (9) für alle Elementarprozesse bestimmter Art gewahrt, so ist das Temperaturgleichgewicht stets gewährleistet, wie auch a von der besonderen Wahl des Elementarprozesses abhängen mag.

§ 3. Ausdehnung der statistischen Elementargesetze auf den Fall, daß bei dem Elementarprozeß mehrere Strahlungsquanten beteiligt sind. Für den Elementarprozeß der Zerstreuung ist charakteristisch, daß an ihm zwei Strahlungsquanten beteiligt sind, ein einfallendes und ein zerstreutes, welche von verschiedener Richtung und im allgemeinen (bei beweglichen zerstreuernden Molekülen, Atomen oder Elektronen) von verschiedener Frequenz sind. Um derartige

Prozesse zu umfassen und deren Beziehung zur Strahlungsformel zu übersehen, wollen wir das Schema des § 1 verallgemeinern. Bei dem betrachteten Elementarprozeß mögen die Strahlungsquanten $h\nu_1, h\nu_2 \dots$ vom Molekül aufgenommen und die Strahlungsquanten $h\nu'_1, h\nu'_2 \dots$, welche wie erstere zu Strahlungsbündeln von bestimmter, für jedes Quant besonderer Richtung gehören, vom Molekül abgegeben werden. Die zugehörigen Werte der Strahlungsdichte seien mit $\varrho_1, \varrho_2 \dots$ bzw. $\varrho'_1, \varrho'_2 \dots$ bezeichnet. Jedem derartigen Absorptions- bzw. Emissions-Teilprozeß des Elementarprozesses denken wir uns Koeffizienten $a_1 b_1, a_2 b_2 \dots$ bzw. $a'_1 b'_1, a'_2 b'_2 \dots$ zugeordnet.

Die Formeln (2) und (5), naturgemäß verallgemeinernd, setzen wir für diesen Prozeß an

$$dW = \Pi b_1 \varrho_1 \cdot \Pi (a'_1 + b'_1 \varrho'_1) dt, \quad (10)$$

wobei die Produkte Π über die Indizes 1, 2, 3... zu erstrecken sind, und die Koeffizienten $a_1 b_1$ nicht nur von den ins Auge gefaßten besonderen Molekülzuständen gleicher Wahrscheinlichkeit a priori abhängen, zwischen denen der Elementarprozeß stattfindet, sondern auch von den Frequenz- und Richtungsbereichen, denen die einzelnen Strahlungsquanten angehören.

Die Wahrscheinlichkeit für den „inversen“ Prozeß ist dann durch die Formel

$$dW = \Pi (a_1 + b_1 \varrho_1) \cdot \Pi b'_1 \varrho'_1 dt \quad (11)$$

bestimmt. Hierbei ist

$$\varepsilon^* - \varepsilon = \sum h\nu_1 - \sum h\nu'_1, \quad (12)$$

und folglich bei thermodynamischem Gleichgewicht

$$\frac{n^*}{n} = e^{-\frac{\sum h\nu_1 - \sum h\nu'}{nT}}, \quad (13)$$

wobei n^* und n die Zahl der Moleküle bezeichnet, die sich im Zustand höherer bzw. tieferer Energie befinden. Als Bedingung des Strahlungsgleichgewichts ergibt sich hier nach (10) und (11)

$$n \cdot \Pi b_1 \varrho_1 \Pi (a'_1 + b'_1 \varrho'_1) = n^* \Pi (a_1 + b_1 \varrho_1) \Pi b'_1 \varrho'_1. \quad (14)$$

Wir wollen zeigen, daß diese Bedingung für die Plancksche Strahlungsformel erfüllt ist, falls nur zwischen zusammengehörigen a und b stets die Bedingung (9) erfüllt ist.

Setzt man

$$\frac{b_1 \varrho_1}{a_1 + b_1 \varrho_1} e^{-\frac{h\nu_1}{nT}} = f_1 \text{ usw.},$$

$$\frac{b'_1 \varrho'_1}{a'_1 + b'_1 \varrho'_1} e^{-\frac{h\nu'_1}{nT}} = f'_1 \text{ usw.},$$

so nimmt die Bedingung (14) die Form an

$$\frac{f_1 f_2 \dots}{f'_1 f'_2 \dots} = 1. \quad (14a)$$

Da aber bei Zugrundelegung der Planckschen Strahlungsformel mit Rücksicht auf (9) sämtliche Faktoren f gleich 1 sind, ist auch (14a) und damit (14) erfüllt. Das durch Verallgemeinerung entstandene Elementargesetz (10) ist also mit der Planckschen Strahlungsformel vereinbar.

Um aus (10) das Paulische Elementargesetz für die Zerstreuung der Strahlung an Elektronen zu erhalten, hat man nur zu berücksichtigen, daß beide Produkte sich in diesem Falle auf einen einzigen Faktor reduzieren, so daß man erhält

$$dW = b \varrho (a + b \varrho'),$$

welche Formel, abgesehen von der Bezeichnungsweise, mit (1) übereinstimmt.

Über eine mögliche Deutung des kontinuierlichen β -Strahlenspektrums.

Von **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 16. Oktober 1923.)

Die Tatsache, daß eine und dieselbe β -strahlende Substanz β -Strahlgruppen sehr verschiedener Geschwindigkeit aussendet, hat eine weitgehende Erklärung dadurch gefunden, daß viele dieser Gruppen als Photoeffekt der γ -Strahlen gedeutet werden können. Die γ -Strahlen werfen in ihrem Entstehungsatom K , L , M usw. Elektronen heraus und die Austrittsenergie E_β dieser Elektronen ist mit der Frequenz ν_γ bzw. der Energie E_γ der γ -Strahlen durch die Gleichung verknüpft

$$h\nu_\gamma = E_\gamma = E_\beta + A, \quad (1)$$

wenn A die jeweilige Ablösungsarbeit bedeutet. Das Auftreten solcher sekundärer β -Strahlgruppen ist also zugleich ein Beweis für das Vorhandensein monochromatischer γ -Strahllinien. In welcher Weise diese γ -Strahlen mit den den Atomzerfall bedingenden primären β -Strahlen verknüpft sind, ist noch recht unklar.

Was die Frage der primären β -Strahlen selbst betrifft, so habe ich zu zeigen versucht, daß sie, ebenso wie die α -Strahlen, ursprünglich eine ganz bestimmte, für den Kern charakteristische Geschwindigkeit besitzen und habe eine gute Stütze dafür wieder in dem β -Strahlenspektrum des UX_1 erhalten¹⁾. Im Gegensatz hierzu ist von anderer Seite, vor allem von C. D. Ellis der Standpunkt vertreten worden²⁾, daß die emittierten Kernelektronen keine definierte Geschwindigkeit haben, sondern innerhalb gewisser Grenzen über einen kontinuierlichen Geschwindigkeitsbereich verteilt sind. Den Ausgangspunkt für diese Annahme bot die Tatsache, daß bei den β -strahlenden Substanzen außer dem Linienspektrum immer ein kontinuierlicher Untergrund vorhanden ist, der nach den Messungen von J. Chadwick³⁾ und J. Chadwick und C. D. Ellis³⁾ besonders im Gebiet der schnellen β -Strahlen von RaC so stark hervortritt, daß die Intensität der Linien daneben fast verschwindend klein ist.

In meinen früheren Arbeiten hatte ich schon mehrfach darauf hingewiesen, daß dieses kontinuierliche Spektrum auf sekundäre Ein-

¹⁾ L. Meitner, ZS. f. Phys. **17**, 54, 1923.

²⁾ C. D. Ellis, ebenda **10**, 203, 1922.

³⁾ J. Chadwick, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **16**, 383, 1913; J. Chadwick und C. D. Ellis, Proc. Cambr. Phil. Soc. **26**, 274, 1922.

flüsse zurückzuführen ist. Denn selbst, wenn die einzelnen schnellen Linien ganz homogen wären, hätte die Anordnung in den Chadwick'schen Versuchen eine Trennung der einzelnen Linien, deren $H\varrho$ -Werte sich um weniger als 1 Proz. voneinander unterscheiden, nicht gestattet. Außerdem könnten die Linien gar nicht ganz homogen sein, denn die β -Strahlen werfen beim Austritt aus dem Atom äußere Elektronen heraus und können dabei nach den zufälligen Stoßbedingungen wechselnde Beträge von Energie abgeben ¹⁾.

Auch S. Rosseland geht in seiner vor kurzem erschienenen Arbeit ²⁾ von der Annahme aus, daß die β -Strahlen beim Austritt aus dem Kern eine bestimmte Geschwindigkeit aufweisen. Sie sollen aber durch die Beschleunigung im Kernfeld und die damit verknüpfte Ausstrahlung eine entsprechende Energieverringerung erleiden und auf diese Weise sekundär über einen gewissen Geschwindigkeitsbereich gestreut werden.

Die experimentellen Tatsachen, die dieser Deutung erhebliche Schwierigkeiten bereiten, sind schon an anderer Stelle erwähnt worden ³⁾.

Nun scheint mir, daß sich von einer ganz anderen Seite her eine recht brauchbare Erklärung für das kontinuierliche Spektrum bietet.

In einer Reihe von Arbeiten hat A. H. Compton ⁴⁾ gezeigt, daß, wenn Röntgen- oder γ -Strahlen auf Materie auftreffen, die gestreute Strahlung eine größere Wellenlänge besitzt als die einfallende. Die Vergrößerung der Wellenlänge ist eine Funktion des Streuwinkels und erreicht ihren höchsten Wert für die Streuung von 180° . Sowohl Compton als auch Debye ⁵⁾ haben daraus gefolgert, daß die klassische Theorie für die Berechnung der Streustrahlung eines freien, von Wellenstrahlung getroffenen Elektrons versagt und daß auch hier ein Quantenprozeß angenommen werden muß. Beide Autoren gehen von den gleichen Voraussetzungen aus und kommen auch im wesentlichen zu denselben Resultaten. Ich will hier an die Debyesche Arbeit anknüpfen.

Wenn ein Strahlungsquant $h\nu_0$ von einem Elektron der Masse m gestreut wird, so setzt sich dabei die Energie $h\nu_0$ quantitativ um, indem ein Teil als Energie des gestreuten Strahls von der kleineren Frequenz ν , ein anderer als kinetische Energie E_β des streuenden Elektrons erscheint. Bezeichnet β die dem Elektron übertragene

¹⁾ L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922.

²⁾ S. Rosseland, ebenda **14**, 173, 1923.

³⁾ L. Meitner, l. c.

⁴⁾ A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 760, 1921; Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

⁵⁾ P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

Geschwindigkeit in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit c und nimmt man die Gültigkeit des Energiesatzes und des Impulssatzes an, so ergeben sich die Gleichungen

$$h\nu_0 = h\nu + E_\beta = h\nu + mc^2 \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right\}. \quad (2)$$

$$1 - \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{mc^2}{h\nu_0} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) = x \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right), \quad (3)$$

wenn $x = \frac{mc^2}{h\nu_0}$ ist.

$$\frac{E_\beta}{h\nu_0} = \frac{\frac{2}{x} \sin^2 \frac{\Theta}{2}}{1 + \frac{2}{x} \sin^2 \frac{\Theta}{2}}. \quad (4)$$

Θ bedeutet dabei den Streuwinkel, d. h. den Winkel, den der gestreute Strahl mit dem einfallenden Strahl einschließt.

Die Gleichung (4) besagt also, daß mit jeder Streuung eines Wellenstrahls eine sekundäre β -Strahlung verknüpft sein muß, deren Energie einen um so größeren Bruchteil des primären Quants $h\nu_0$ ausmacht, je größer der Streuwinkel Θ ist; für $\Theta = 0$ ist $E_\beta = 0$, für $\Theta = \pi$ ist E_β ein Maximum, und zwar

$$\frac{E_\beta}{h\nu_0} = \frac{1}{1 + \frac{x}{2}}. \quad (5)$$

Je kleiner also x ist, d. h. je kleiner die Wellenlänge des einfallenden Strahls wird, um so größer ist der Bruchteil des primären Strahlungsquantums $h\nu_0$, der als β -Strahlenenergie erscheint.

Wenn daher γ -Strahlen von freien oder fast freien Elektronen gestreut werden, so ist an diesen Streuprozess die Entstehung eines kontinuierlichen β -Strahlenspektrums gebunden, dessen Grenze nach der Seite der schnellen Strahlen durch die Gleichung (5) bestimmt wird.

Nun ist doch wohl sicher die Annahme berechtigt, daß die aus dem Kern kommenden γ -Strahlen von den Elektronen des eigenen Atoms gestreut werden. Ja man kann sogar aus der Stärke des Photoeffekts der γ -Strahlen im eigenen Atom schließen, daß auch die Wahrscheinlichkeit für den Streueffekt viel größer ist, als bei Einstrahlung von außen. Dann folgt aber sofort, daß mit jeder monochromatischen Kern- γ -Strahlung neben dem Photoeffekt, der das Auftreten der β -Strahllinien bedingt, durch den Streueffekt ein kontinuierliches β -Strahlenspektrum verknüpft sein wird, dessen maximale Geschwindigkeitsgrenze durch die Gleichung (5) gegeben ist. Denn in den verschiedenen Atomen werden die γ -Strahlen unter ver-

schiedenen Winkeln gestreut werden. Aus dieser Gleichung ergibt sich auch, daß der kontinuierliche Untergrund um so näher an die Photoelektronen (siehe Gleichung 1) heranrückt, je kleiner x ist, d. h. je kleiner die Wellenlänge der γ -Strahlen ist.

Es wird also gerade im Gebiet der schnellen sekundären β -Strahlen der kontinuierliche Untergrund relativ stärker hervortreten als im Gebiet der von langsameren γ -Strahlen erregten Photoelektronen, da für diese die maximale Energie der Streuelektronen viel kleiner ist, die Streuelektronen daher über ein ganz anderes Geschwindigkeitsgebiet verteilt sind.

Es macht sich aber noch ein anderer Umstand hier geltend, der viel maßgebender für die ganze Erscheinung ist.

Die angeführten Überlegungen von Compton und Debye für die Streuung der Röntgen- oder γ -Strahlen beziehen sich auf die Wechselwirkung zwischen Strahlung und einem freien Elektron.

Die Gleichung (1), die den Photoeffekt beschreibt, kann aber, wie Debye hervorhebt¹⁾, nicht auf ein freies Elektron ($A = 0$) angewendet werden, weil sie da zu einem Widerspruch mit dem Impulssatz führt. Erst durch eine Bindung des Elektrons an das Atom ($A > 0$), ist die Erhaltung des Impulssatzes gesichert, weil infolge dieser Bindung der Atomrest auch Impuls aufnehmen kann. Bei dem Streueffekt ist die Erhaltung des Impulssatzes durch die gleichzeitige Aussendung der sekundären Wellenstrahlung (Streustrahlung) gegeben. In diesem Fall findet eine gänzliche Übertragung des Quants $h\nu_0$ auf das Elektron nur für $x = 0$, d. h. für unendlich kleine Wellenlänge statt. Man kann daher folgern, daß der gewöhnliche Photoeffekt, bei welchem die inneren Kräfte im Atom, wie oben gezeigt, mitbestimmend sind, mit abnehmender Wellenlänge der einfallenden Strahlung immer mehr durch den Streueffekt ersetzt wird, sobald die Bindungsenergie des Elektrons klein gegenüber dem einfallenden Strahlungsquant ist. Damit hängt wohl auch die Tatsache zusammen, daß sich im optischen Gebiet ein Comptonscher Streueffekt nicht bemerkbar macht²⁾.

Überträgt man diese Verhältnisse auf die Energieumwandlungen der γ -Strahlen in sekundäre β -Strahlen, so ergibt sich sofort, daß für ein und dieselbe erregende γ -Strahllinie der gewöhnliche Photoeffekt um so wahrscheinlicher ist, je fester gebunden das betreffende Elektron ist, d. h. die γ -Strahlung wird am stärksten von den K -Elektronen absorbiert. Für die loser gebundenen Elektronen wird der Photoeffekt

¹⁾ Vgl. auch W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 137, 1923.

²⁾ Ross, Nat. Ac. of Science **9**, 246—248, 1923.

immer mehr hinter dem Streueffekt zurücktreten, die aus dem weiter außen gelegenen Niveau stammenden (schnelleren) β -Linien werden also schwächer, der kontinuierliche Untergrund wird stärker werden.

Je kurzwelliger nun die γ -Strahlung ist, um so mehr werden auch die innersten Elektronen des eigenen Atoms als lose gebunden zu betrachten sein, um so mehr wird daher der Photoeffekt ganz neben dem Streueffekt verschwinden. Man wird deshalb im Gebiet der schnellen β -Strahlen im allgemeinen nur ganz schwache Linien über einen kontinuierlichen Untergrund zu erwarten haben. Diese Folgerungen entsprechen aber gerade den Beobachtungen.

Von den durch eine γ -Strahlung erregten sekundären β -Linien ist immer die aus dem innersten Niveau stammende die intensivste. Und zu je kurzwelligeren γ -Strahlenbereichen man kommt, um so weniger erheben sich die beobachteten β -Linien über den allgemeinen Untergrund. Natürlich müßte dieser Untergrund, wenn nur eine γ -Linie vorhanden wäre, eine scharfe Grenze nach der Seite der schnellen Strahlen haben. Da aber im Gebiet der durchdringenden γ -Strahlen eine große Anzahl von Linien vorhanden ist, so überdecken sich die einzelnen Bereiche der Streuelekttronen und führen nur zu einer scharfen Grenze, über die hinaus überhaupt keine β -Strahlen mehr zu beobachten sind. Eine solche Grenze ist auch stets in den photographischen Aufnahmen der β -Strahlspektren erhalten worden und neuerdings konnte Herr Pohlmeier in einer im hiesigen Institut ausgeführten Arbeit das Vorhandensein dieser Grenze für die schnellen β -Strahlen von $\text{ThC} + \text{C}''$ auch durch Ionisationsmessungen feststellen. Außerdem muß aber jede γ -strahlende Substanz nach den obigen Darlegungen neben ihren monochromatischen γ -Linien auch ein kontinuierliches γ -Strahlenspektrum besitzen, das seinerseits wieder im Photoeffekt ein tertiäres kontinuierliches β -Strahlenspektrum erzeugen wird. Es ist also danach das Auftreten eines kontinuierlichen β -Strahlenuntergrundes ganz selbstverständlich.

Für diese Deutung sprechen auch Resultate in den zuerst von M. de Broglie¹⁾ nachgewiesenen sekundären β -Strahllinien, die durch Bestrahlung mit monochromatischer Röntgenstrahlung in verschiedenen Substanzen erregt werden. Es ist stets ein kontinuierlicher Untergrund vorhanden, obwohl beispielsweise R. Ledrus²⁾ angibt, daß er durch geeignete Filter die erregende Röntgenstrahlung (K_α -Strahlung von Molybdän) gut monochromatisch gemacht habe. Bei der Erregung durch monochromatische Röntgenstrahlung kann an dem sekundären

¹⁾ M. de Broglie, Journ. de phys. (6) 2, 265, 1921.

²⁾ M. de Broglie und J. Cabrera, C. R. 176, 295, 1923.

Ursprung des kontinuierlichen Untergrundes nicht gezweifelt werden. Und die sich aus der mit der Streuung der Röntgenstrahlen verknüpften Elektronenstrahlung bietende Erklärung ist wohl die einfachste Deutungsmöglichkeit.

Es ist auch ein befriedigendes Resultat, daß diese Überlegungen Rechenschaft über die Intensität der sekundären β -Strahllinien insoweit zu geben vermögen, daß sie erklären, warum immer die aus dem jeweilig innersten Niveau stammenden Elektronen am zahlreichsten auftreten. Daß aber neben der Größe der Ablösungsarbeit auch noch andere Faktoren für die Wahrscheinlichkeit der Umwandlung von Strahlungsenergie in kinetische Energie der Elektronen maßgebend sein müssen, zeigt die Tatsache, daß bei Anregung durch eine Kern- γ -Strahlung beispielsweise nur ein L -Niveau in Erscheinung tritt. Wie ich schon bei der Untersuchung der β -Strahlen von Ra D erwähnt habe ¹⁾, macht sich hier die besondere Bahnkonfiguration der verschiedenen Elektronengruppen bemerkbar, indem bei Anregung durch eine aus dem Kern kommende Strahlung offenbar die Elektronen bevorzugt werden, die sich in den nahe dem Kern verlaufenden exzentrischen Bahnen bewegen. Stellt man sich auf den Standpunkt der gerichteten Nadelstrahlung, der ja den ganzen vorhergehenden Überlegungen zugrunde liegt, so kann diese Tatsache nicht aus der größeren Strahlungsdichte in der Nähe des Kerns erklärt werden, da es sich ja immer nur um ein einziges Quant handelt. Es zeigt sich eben auch hier wieder, daß man für Intensitätsfragen die klassische Theorie heranziehen muß.

Jedenfalls aber scheint die nach den Comptonschen Versuchen mit der Streuung monochromatischer γ -Strahlen verbundene kontinuierliche Streustrahlung und Elektronenemission eine plausible Erklärung für das kontinuierliche β -Strahlspektrum zu bieten.

Unerklärt bleiben dann nur noch die Verhältnisse bei denjenigen vereinzelt Substanzen, die wie Ra E keinerlei γ -Strahlung besitzen.

Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Oktober 1923.

¹⁾ L. Meitner, l. c.

Die Stromdichte des normalen Kathodenfalles.

Von A. Günther-Schulze in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1923.)

Die Stromdichte des normalen Kathodenfalles hängt von der freien Weglänge der Moleküle im Fallraum und Glimmlicht, d. h. von der Dichte des Gases an diesen Stellen ab. Die experimentelle Bestimmung dieser Dichte ist jedoch derartig schwierig, daß sie bei der großen Menge der Versuche, die erforderlich sind, um den Zusammenhang zwischen der normalen Stromdichte der Glimmentladung und der Art des Gases, dem Gasdruck, dem Material der Kathode usw. festzustellen, nicht in Frage kommt. Die Gasdichte ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes. Man hat bisher stets die normale Stromdichte ohne weiteres zum Gasdruck in Beziehung gesetzt, indem man stillschweigend die Temperatur als durch die Entladung nicht wesentlich verändert ansah. Nur Ragnar Holm¹⁾ hat wiederholt darauf hingewiesen, daß dies nicht zulässig sei, aber auch er hat nicht alle Konsequenzen gezogen. Bei den übrigen Autoren hat die Nichtberücksichtigung der Temperatur zu undefinierten Werten geführt.

Wenn man definierte Werte der normalen Stromdichte des Kathodenfalles erhalten will, muß man über die drei Größen: 1. Größe und Form des Entladungsraumes und Anordnung der Elektroden; 2. Temperatur der Kathode; 3. Gestalt der Kathodenoberfläche, bestimmte Festsetzungen treffen.

I. Größe und Form des Entladungsraumes und Anordnung der Elektroden.

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ glaube ich wahrscheinlich gemacht zu haben, daß in dem der Kathode anliegenden Teil des Fallraumes eine verhältnismäßig hohe Temperatur und infolgedessen geringe Dichte herrscht, und daß diese Temperatur sowohl nach der Kathode wie auch nach dem Glimmlicht hin schnell abnimmt. Herr Seeliger³⁾ erhebt dagegen unter anderem den Einwand, daß dann die Glimmentladung in einem abgeschlossenen lumenfüllenden Gefäß nicht die gleiche sein könne, wie in einem größeren Gefäß, weil die erforderliche Dichteänderung nicht zustande kommen könne. Dem

¹⁾ Letzte Veröffentlichung: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **3**, 159, 1923.

²⁾ ZS. f. Phys. **15**, 8, 1923.

³⁾ Ebenda **16**, 211, 1923.

vermag ich nicht zuzustimmen. Ein lumenfüllendes Gefäß muß mindestens außer dem Fallraum noch die Glimmlichtzone umfassen. Wenn sich also die Temperatur und die Dichte vom Innern des Fallraumes bis zum Glimmlichtsaum stark ändern, besteht kein Hindernis, daß auch in einem lumenfüllenden Gefäß die Dichte im Fallraum wesentlich geringer ist, als in der Glimmlichtzone.

Dagegen müßte in einem solchen lumenfüllenden Gefäß beim Einschalten der mittlere Druck der Temperatursteigerung entsprechend zunehmen. Bei Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, zeigte sich jedoch eine beträchtlich geringere Druckzunahme, als ich erwartet hatte. Ich möchte deshalb die Frage, ob die von mir berechnete hohe Temperatur des Fallraumes tatsächlich vorhanden ist, noch offen lassen. Messungen der Temperatur des Fallraumes liegen meines Wissens, entgegen Herrn Seeligers Ansicht, noch nicht vor. Denn das Verfahren, ein Thermoelement in ein bis auf etwa 1 mm Druck verdünntes Gas zu bringen, vermag ich nicht als Temperaturmessung anzuerkennen. Die so gemessenen Temperaturen dürften nicht einmal der Größenordnung nach stimmen, wie sich beim Quecksilberlichtbogen hinreichend gezeigt hat.

Eine zweite Stelle erhöhter Temperatur ist die positive Lichtsäule. Diese wird mit Vorliebe als eine dem Kathoden- und Anodenphänomen gleichwertige Gasentladungserscheinung hingestellt. Die positive Lichtsäule ist aber vielmehr eine durch die Gefäßwände herbeigeführte Störung der Entladung. Entfernt man die Gefäßwände, so verschwindet sie (außer bei höheren Drucken) und der Faradaysche Dunkelraum reicht mit seinem geringen Spannungsgefälle bis unmittelbar an die Anode.

Verwendet man, wie vielfach üblich, ein zylindrisches Entladungsgefäß, mit den beiden Elektroden an den beiden Enden, so entsteht durch die Wandwirkung eine positive Lichtsäule mit unbekannter Temperatur und die Dichte im Gefäß und Glimmlicht wird undefiniert. Ist ferner das Volumen des Entladungsgefäßes nicht groß gegen das Volumen des Fallraumes, so führt eine Temperaturzunahme im Fallraum zu einer Druckzunahme im Gefäß, deren Betrag von dem Verhältnis der Volumina abhängt. Es ergeben sich also die Forderungen: 1. Die Gefäßwände sollen so weit von der Entladungsstrecke entfernt sein, daß keine störende positive Lichtsäule entsteht; 2. das Volumen des Gefäßes soll groß gegen das Volumen des Fallraumes sein.

Im Gebiet des anomalen Kathodenfalles entspricht bei Gasdrucken von mehreren Millimetern verhältnismäßig geringen Steigerungen des Kathodenfalles eine relativ starke Zunahme der Stromdichte. Ist also

beispielsweise die Kathode ein axial oben in einem Glasrohr angebrachter Draht, in dessen Verlängerung sich unten die Anode befindet, so erzeugen die zum oberen Ende des Drahtes fließenden Ströme in dem Gase neben dem Draht ein Spannungsgefälle. Besteht also am oberen Ende gerade der normale Kathodenfall und die normale Stromdichte, so sind am unteren Ende der Kathodenfall und die Stromdichte viel größer. Es ergibt sich deshalb 3.: Die Anode soll die Kathode so umgeben, daß von allen Teilen der Kathode der kürzeste Weg zur Anode gleich lang ist.

Bei höheren Gasdrucken ist diese Fehlerquelle sehr zu beachten. Man findet sie am ehesten, wenn man den Strom so weit steigert, daß die Kathode eben ins Glühen kommt und dann plötzlich ausschaltet. Die Kathode muß dann überall gleich hell glühen. Dabei zeigt sich gelegentlich, daß recht gut aussehende Elektrodenanordnungen doch für eine gleichmäßige Stromverteilung durchaus noch nicht hinreichen.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde ein Entladungsgefäß gemäß Fig. 1 gewählt. Sein Inhalt betrug 5,5 Liter. Die Anode war ein Netz aus Eisendraht, das mit dem Gefäßboden verbunden war und die Kathode konzentrisch umgab. Gegen den Gefäßboden selbst

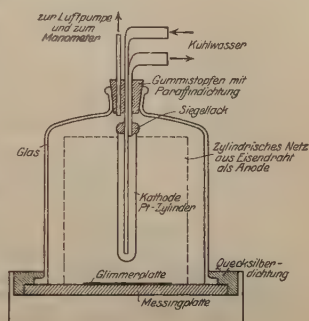


Fig. 1.

war die Kathode durch Glimmer abgeschirmt. Das Gefäß wurde oben durch einen Gummistopfen und Paraffin, unten durch Hahnfett und Quecksilber gedichtet. Die Verwendung dieser Materialien erschien unbedenklich, da es bei den Versuchen nicht auf äußerste Gasreinheit ankam.

II. Die Temperatur der Kathode.

Ist V_k der normale Kathodenfall, i die Stromstärke, so gehen bei der Glimmentladung im Mittel etwa 60 Proz. der Energie $V_k \cdot i$ auf die Kathode über und erwärmen sie. Nach den Messungen von Neuswanger¹⁾ beträgt die normale Stromdichte an einer Aluminiumkathode in Sauerstoff bei einem Druck von 5 mm 10 mA/qcm. Der normale Kathodenfall ist 311 Volt. Es werden also an ein Quadratcentimeter in der Sekunde 9,86 Watt abgegeben. Die Dicke

¹⁾ Phys. Rev. 7, 253, 1916.

der Aluminiumkathode ist von Neuswanger nicht angegeben. War sie 1 mm dick, so war die spezifische Wärme eines Quadratcentimeters der Kathode 0,26 Wattsec, und die Anfangsgeschwindigkeit der Temperaturzunahme betrug $7,1^{\circ}\text{C}$ pro Sekunde; mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit nahm die Temperatur der an die Kathode grenzenden, für die Entladung maßgebenden Gasschicht zu, die normale Stromdichte ab.

Neuswanger hat ebenso wie Skinner¹⁾ und Cheney²⁾ wohl bemerkt, daß die normale Stromdichte nach dem Einschalten schnell abnahm. Anstatt aber den Ursachen dieser Erscheinung nachzugehen, suchten sich alle drei Forscher damit zu helfen, daß sie die Ablesung schnell und stets nach gleicher Einschaltdauer vornahmen. Da sie aber zuerst die normale Stromdichte einstellen mußten und dann diese sowie den normalen Kathodenfall, den Gasdruck, die Länge des Fallraumes ablasen und außerdem aus zwei derartigen, unmittelbar aufeinander folgenden Messungen das Mittel nahmen, dürfte eine Zeit von 15 Sekunden als mittlere Einschaltdauer eher zu niedrig als zu hoch gegriffen sein. Demnach hatte die Kathode im Mittel schon infolge einer einzigen Einschaltung eine Übertemperatur von schätzungsweise 100°C angenommen. Annähernd die gleiche Temperatur besaß das an die Kathode grenzende Gas. Dadurch verringerte sich seine Dichte nahezu auf das 0,75fache und die normale Stromdichte auf das 0,55fache. Nun ergeben sich weiterhin keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß die genannten Forscher nach jeder Messung gewartet haben, bis sich die Kathode wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Vielmehr ließen sie offenbar die Messungen einer Reihe unmittelbar aufeinander folgen, so daß die Übertemperatur der Kathode von Versuch zu Versuch stieg. Das heißt, sie arbeiteten mit gänzlich undefinierten Verhältnissen. Ferner konnten sie ihre Messungen nur bis zu Drucken von höchstens 5 mm ausdehnen, da oberhalb dieses Druckes sich die Ströme so schnell änderten, daß die Messungen nicht mehr durchführbar waren.

Ich habe die Versuche der genannten drei Autoren herausgegriffen, weil sie die neuesten sind; die älteren Untersuchungen sind in dieser Hinsicht nicht besser.

Der folgende Versuch möge zeigen, wie hohe Temperaturen die Kathode erreicht, wenn konstante Verhältnisse abgewartet werden. In ein Reagenzrohr aus Platin von 15 cm Länge und 12,6 cm Durch-

¹⁾ Phys. Rev. 5, 483, 1915.

²⁾ Ebenda 7, 241, 1916.

messer wurde ein hochgradiges Quecksilberthermometer mit Asbestwolle eingesetzt und das Ganze in das Entladungsgefäß gebracht, so daß die gesamte äußere Oberfläche des Platinrohres als Kathode diente. Eine bestimmte Stromstärke wurde konstant gehalten und der Gasdruck während des Versuches so geändert, daß die Stromdichte stets gerade normal war, die Entladung also gerade die gesamte Oberfläche gleichmäßig bedeckte. Auf die Konstanz der Stromdichte über die gesamte Oberfläche hin wurde besonderer Wert gelegt. Nachdem die Temperatur konstant geworden war, ergab sich folgendes:

Tabelle 1.

	Gasdruck mm Hg	j_n Stromdichte mA/qcm	T abs. Temperatur der Kathode	$\frac{j}{T^4}$
Luft	2,75	0,786	618	5,38 · 10 ⁻¹²
	3,22	0,944	646	5,41
	3,60	1,100	683	5,03
	4,04	1,258	705	5,07
	4,68	1,573	742	5,18
	5,26	1,888	775	5,22
				Mittel 5,22 · 10 ⁻¹²
Wasserstoff .	7,10	1,337	628	9,00 · 10 ⁻¹²
	8,35	1,885	676	8,60
				Mittel 8,80 · 10 ⁻¹²

Hiernach ist also in Luft von 5,26 mm Druck beim normalen Kathodenfall und normaler Stromdichte die Endtemperatur einer Platin-kathode 502° C. Bei noch etwas höheren Drucken wird die Kathode rotglühend.

$\frac{j_n}{T^4}$ ist konstant, weil die Strahlung T^4 proportional ist und in Luft die Energieverluste durch Wärmeleitung und Konvektion gegenüber denen durch Strahlung nicht ins Gewicht fallen.

Ferner ist $\frac{j_n}{T^4}$ bei Wasserstoff größer, das heißt T kleiner, weil die zugeführte Energie $V_k \cdot j_n$ bei gleichem j_n wegen des kleineren V_k bei Wasserstoff kleiner ist.

Wie stark die normale Stromdichte infolge einer derartigen Erwärmung der Kathode mit der Dauer der Einschaltung abnimmt, zeigt folgender Versuch: Eine massive zylindrische Kathode aus Kupfer von 1,6 cm Durchmesser und 5,5 cm Länge, deren eine Stirnseite abgedeckt war und die Stromzuführung enthielt, wurde in Wasserstoff

von 5,4 mm Druck als Kathode eingeschaltet, und die Stromstärke so reguliert, daß die Stromdichte stets gerade normal war. Dann ergab sich:

Dauer der Einschaltung Minuten	Stromstärke mA	Dauer der Einschaltung Minuten	Stromstärke mA
0	78	8	36,3
0,3	74	10	34,0
2	49,9	22	27,4
4	40,0	30	28,8
6	38,2		

Hiernach nimmt bei einem Druck von 5,4 mm Quecksilber in Wasserstoff die normale Stromdichte bis zum Erreichen der Endtemperatur

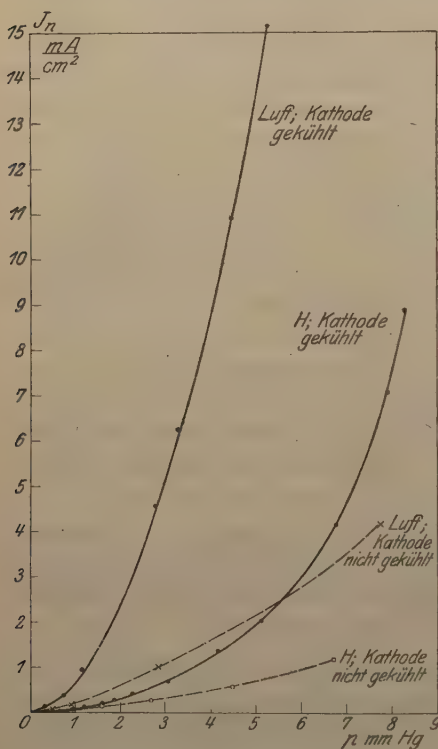


Fig. 2.

der Kathode auf beinahe ein Drittel ihres Anfangswertes ab und es dauert bei der benutzten Kathode großer Wärmekapazität reichlich 20 Minuten, bis dieser Zustand erreicht ist.

Gibt man der Kathode eine solche Form, daß ihre Gesamtoberfläche von der Glimmentladung bedeckt wird, also wärmeaufnehmende und wärmeabgebende Oberfläche identisch sind, so ist die erreichte Temperatur eine ganz bestimmte, durch Druck, Gasart und Kathodenmaterial definierte Temperatur. Denn bei längerer Entladung stellt sich eine ganz bestimmte Form der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode mit bestimmtem Emissionsvermögen selbsttätig her.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß es hinsichtlich der Temperatur der Kathode nur

zwei Wege gibt, zu einer definierten Beziehung $j_n = f(p)$ zu gelangen: Entweder die Temperatursteigerung der Kathode wird als zum Phänomen zugehörig betrachtet und mit der Ablesung gewartet, bis die jeweilige Endtemperatur erreicht ist, wobei stromaufnehmende

und wärmeabgebende Oberfläche einander gleich sind, oder die Kathode wird auf bestimmter Temperatur erhalten, wozu Wasserkühlung unbedingt erforderlich ist, wenn nicht Kathoden außerordentlich großer Wärmekapazität verwandt werden.

Beide Verfahren wurden mit dem bereits erwähnten Platin-reagenzrohr in Luft und Wasserstoff durchgeführt und hatten die in der folgenden Tabelle 2 und Fig. 2 dargestellten Ergebnisse. Die Versuche zeigen: 1. Bei 5 mm Druck ist die normale Stromdichte an der gekühlten Kathode in Wasserstoff 2,8 mal und in Luft 6,3 mal so groß als an der nicht gekühlten. 2. In Wasserstoff ist die Stromdichte an der gekühlten Kathode dem Quadrat des Druckes nahezu proportional, während sie in Luft proportional $p^{1,8}$ zu sein scheint.

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens von Wasserstoff und Luft dürfte in den verschiedenen Wärmeverhältnissen in den beiden Gasen zu suchen sein. Wenn in ihnen 40 Proz. der Energie $V_k \cdot j_n$ an das Gas abgegeben werden, so ergibt sich bei 1 mm Druck beispielsweise folgendes:

	Wasserstoff	Luft
V_k	300 Volt	360 Volt
j_n	0,090 mA/cm ²	0,69 mA/cm ²
$0,4 V_k \cdot j_n$	6,75 Watt/cm ²	62,1 Watt/cm ²
Dicke des Fallraumes	8,0 mm	2,3 mm
Energie im Kubikzentimeter Fallraum	0,844 Watt/ccm	27 Watt/ccm
Wärmeleitvermögen	$40 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Während also die in einem Kubikzentimeter des Fallraumes entwickelte Wärmemenge bei Luft 32 mal so groß ist als im Wasserstoff, ist das Wärmeleitvermögen des letzteren etwa 7 mal so groß als das der Luft.

Infolgedessen dürften die Übertemperaturen im Wasserstoff auch bei den höheren Drucken noch so gering sein, daß sie das Gesetz $j_n = c \cdot p^2$ nicht stören, während das in Luft nicht mehr der Fall ist. In Luft nimmt die Übertemperatur im Fallraum mit steigendem Gasdruck merklich zu. Infolgedessen steigt die normale Stromdichte langsamer als bei konstanter Temperatur, so daß der Exponent von p nicht mehr 2, sondern nur noch 1,8 ist.

Es läßt sich wohl die Vermutung aussprechen, daß auch in Luft bei Temperaturkonstanz das Gesetz $j_n = c \cdot p^2$ streng gelten würde. Und zwar ist die genaue Gültigkeit dieses Gesetzes nur für ebene Kathoden zu erwarten. Der Durchmesser des zu den Versuchen der

Tabelle 2 benutzten Platinzylinders ist jedoch so groß, daß die Abweichungen der Stromdichten von denen an ebenen Flächen nur gering sind, wie sich weiterhin zeigen wird.

Das Gesetz $j_n = c \cdot p^2$ ist wiederholt, so auch von Skinner, Neuswanger, Cheney in Wasserstoff und Sauerstoff an ebenen Kathoden beobachtet worden. Sie haben jedoch durchweg ein kleineres c gemessen, als es sich aus Tabelle 2 ergibt.

Tabelle 2.

1. Wasserstoff, Kathode gekühlt.

p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$	p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$
0,450	0,0207	0,320	3,47	0,931	0,278
0,647	0,0469	0,335	4,17	1,363	0,280
0,907	0,0674	0,286	5,16	2,05	0,278
1,227	0,144	0,309	5,91	2,88	0,287
1,61	0,197	0,275	6,77	4,15	0,301
1,87	0,278	0,282	7,88	7,05	0,336
2,27	0,405	0,280	8,27	8,87	0,360
3,08	0,698	0,271	Mittel 0,300		

2. Luft, Kathode gekühlt.

p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$	$\frac{\sqrt{j}}{p^{0,9}}$	p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$	$\frac{\sqrt{j}}{p^{0,9}}$
0,314	0,115	1,08	1,213	2,80	4,55	0,762	1,062
0,747	0,365	0,808	0,992	3,29	6,22	0,758	1,073
1,15	0,954	0,850	1,097	4,47	10,91	0,738	1,082
1,86	2,03	0,766	1,022	5,28	15,13	0,737	1,092

3. Wasserstoff, Kathode nicht gekühlt.

p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$	p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$
0,98	0,0668	0,264	4,49	0,588	0,171
1,57	0,142	0,240	6,72	1,172	0,161
2,69	0,280	0,197			

4. Luft, Kathode nicht gekühlt.

p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$	p mm Hg	j mA/cm ²	$\frac{\sqrt{j}}{p}$
0,200	0,0373	0,965	2,82	1,01	0,357
0,500	0,107	0,654	7,74	4,18	0,265
0,900	0,190	0,484			

III. Die Form der Kathodenoberfläche.

a) Ebene, Zylinder, Kugel. — Besonders verhängnisvoll wird die Nichtbeachtung der Temperatur der Kathode, wenn die normale Stromdichte an zylindrischen Kathoden verschiedener Durchmesser untereinander oder mit einer ebenen Kathode verglichen werden. Bei 5 mm Druck ist die normale Stromdichte an einem auf Zimmertemperatur befindlichen Platindraht von 0,1 mm Durchmesser in Wasserstoff schätzungsweise 12 mA/qcm, der Kathodenfall 300 Volt. 1 qcm nimmt in der Sekunde 2,16 Wattsekunden auf. Die Wärmekapazität eines Stückes von 1 qcm Oberfläche beträgt $7,15 \cdot 10^{-3}$ Wattsek., die anfängliche Temperatursteigerung demnach 302°C per Sekunde. Die Endtemperatur ergibt sich entsprechend einer Stromdichte von 6 mA/qcm nach Tabelle 1 zu etwa 640°C . Bei einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser ändert sich also die Temperatur der Kathode und damit auch die normale Stromdichte so rasch, daß es ganz unmöglich ist, etwas anderes als die der Endtemperatur entsprechende Stromdichte einzustellen.

Bei einer Platindrahtkathode von 2 mm Durchmesser dagegen berechnet sich bei einer Anfangsstromdichte von 2 mA/qcm die Anfangsgeschwindigkeit der Temperaturzunahme zu $2,5^{\circ}\text{C}$ per Sekunde und die Endtemperatur bei einer Endstromdichte von 1,2 mA pro Quadratzentimeter zu 336°C . In diesem Falle kann man also sehr wohl so schnell einstellen und ablesen, daß die Temperatur der Kathode noch nicht wesentlich über die Zimmertemperatur gestiegen ist. Verfährt man aber auf diese Weise, so erhält man für die verschiedenen Drahtdurchmesser Werte, die nicht miteinander verglichen werden können.

Es bleibt also in diesem Falle nichts anderes übrig, als stets die Endtemperatur abzuwarten, da eine wirksame Kühlung dünner Drahtkathoden unmöglich sein dürfte.

Da dieses bisher nicht geschehen ist, gibt es noch keine vergleichbaren Werte für die normale Stromdichte an zylindrischen Kathoden.

Seeliger hat die Vermutung geäußert, daß allgemein für Zylinder $j_n = c \cdot p$ und für Ebenen $j_n = c \cdot p^2$ sei. Da aber eine Ebene ein Zylinder mit unendlichem Radius ist, so muß doch in die Beziehung für Zylinder der Krümmungsradius eingehen, wenn sie sich von der für Ebenen unterscheiden soll.

Vergegenwärtigt man sich jedoch, daß bei konstantem Gasdruck und abnehmendem Krümmungsradius der Kathode 1. der Anstieg der Feldstärke im Fallraum nach der Kathode zu steiler wird; 2. die

Stromdichte im Glimmlicht abnimmt; 3. die Stromdichte an der Kathodenoberfläche zunimmt; 4. die Temperatur der Kathode zunimmt; 5. das Temperaturgefälle im Fallraum von der Kathode zum Glimmlicht zunimmt, so dürfte einleuchten, daß hier von einfachen Verhältnissen keine Rede sein kann. Ich habe mich deshalb im folgenden damit begnügt, die mit zylindrischen Kathoden aus Platin mit verschiedenem Durchmesser erhaltenen Werte zahlenmäßig wiederzugeben. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß vier 20 cm lange Platinzylinder von 0,1, 0,5, 2 und 12,65 mm Durchmesser zusammen mit einer ebenen Platinscheibe von 35,5 qcm Oberfläche in dem Entladungsgefäß der Fig. 1 im Kreise aufgehängt und von dem Drahtnetz als Anode mantelförmig umgeben wurden. Dann wurde jedesmal nach Erreichen der Endtemperatur die normale Stromdichte sämtlicher fünf Elektroden nacheinander im Hin- und Rückgang mit je drei Ablesungen bestimmt, wobei jedesmal mit der ersten Ablesung gewartet wurde, bis sich die Stromdichte zeitlich nicht mehr änderte. Die erhaltenen Werte bieten also den großen Vorteil, daß Unsicherheiten infolge nicht völliger Reinheit des Gases oder von Fehlern in der Druckmessung beim Vergleich der einzelnen Zylinder untereinander herausfallen.

Die folgende Tabelle 3 und die Fig. 3 enthalten die Ergebnisse. Sie zeigen, daß die Stromdichte, bezogen auf die Kathode, mit abnehmendem Krümmungsradius sehr stark zunimmt. Das Eigentümliche ist, daß alle die so weit auseinanderstrebenden Kurven der Fig. 3 bei hohen Drucken schließlich sich wieder vereinigen müssen. Denn, wenn der Druck so groß ist, daß die Fallraumdicke klein gegen den Krümmungsradius wird, besteht zwischen Ebene und Zylinder kein Unterschied mehr.

Verwendet man statt der Zylinder Kugeln, also doppelt gekrümmte Oberflächen, so wird die Abhängigkeit der Stromdichte vom Radius

Tabelle 3. Normale Stromdichte in Wasserstoff an Platin Kathoden verschiedenen Krümmungsradius nach Erreichen der Endtemperatur.

Druck mm Hg	Krümmungsradius				
	∞ mA/cm ²	6,33 mm mA/cm ²	1,0 mm mA/cm ²	0,25 mm mA/cm ²	0,05 mm mA/cm ²
0,98	0,0764	0,0668	0,0912	0,303	—
1,57	0,135	0,142	0,191	0,459	1,16
2,69	0,266	0,280	0,462	0,906	2,21
4,49	0,506	0,588	1,06	1,81	4,75
5,39	0,790	—	1,49	2,20	—
6,72	0,982	1,172	2,07	2,99	10,48
8,91	1,68	—	3,08	5,54	17,62

gewissermaßen ins Quadrat erhoben. Ich habe Versuche mit Kugeln nicht angestellt, weil bei stärkerer Änderung des Krümmungsradius die Oberflächen sich so stark ändern, daß die Ermittlung der normalen Stromdichte schwierig und unsicher wird.

b) Kathodenoberflächen mit einspringenden Winkeln. Wenn Kathoden verwandt werden, deren einzelne Oberflächenteile

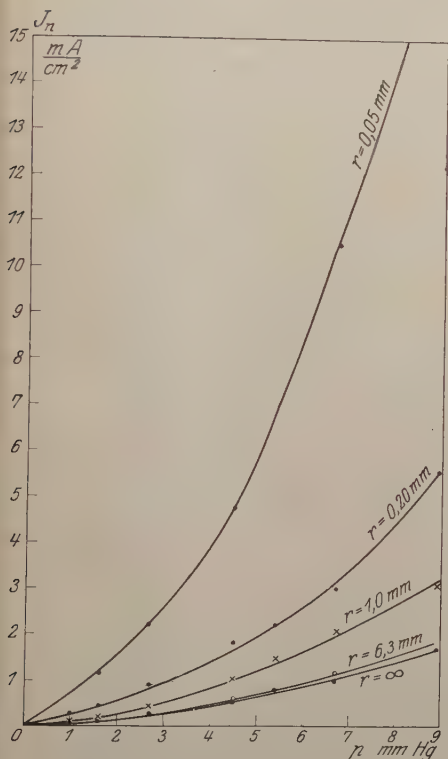


Fig. 3.

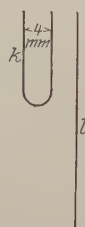


Fig. 4.

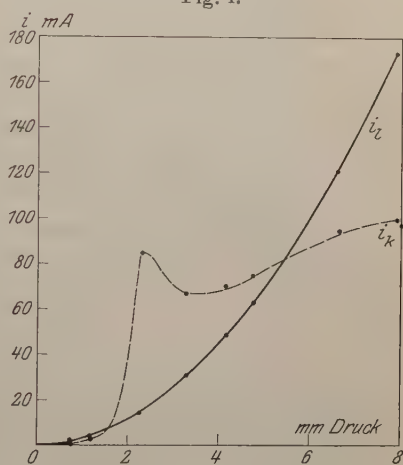


Fig. 5.

einander zugekehrt sind, ergeben sich neue, interessante Erscheinungen, über die folgende Versuche angestellt wurden.

1. Von zwei gleichen Blechen aus Eisen von $0,5 \times 15 \times 100$ mm wurde das eine (*k*) gemäß Fig. 4 gebogen, während das andere (*l*) unverändert blieb. Die Bleche wurden in einem genügend großen Gefäß nebeneinander, das eine als Anode, das andere als Kathode, aufgehängt. Durch einen Umschalter konnte die Stromrichtung geändert werden. Für eine Anzahl verschiedener Wasserstoffdrucke wurde alsdann die Stromstärke bestimmt, bei der die Bleche als Kathoden gerade

von der Entladung vollständig umhüllt waren. Die Messung ergab folgendes:

Tabelle 4.

Nummer des Versuchs	Druck	i_l	i_k	$\frac{i_k}{i_l}$
	mm Hg	mA	mA	
1	0,735	1,47	0,76	0,517
2	1,19	4,04	2,75	0,681
3	2,27	14,1	84,3	5,98
4	3,29	30,0	66,3	2,21
5	4,15	47,9	69,3	1,45
6	4,76	62,7	75,0	1,20
7	6,63	121,5	94,0	0,773
8	7,88	172	99,5	0,579

Fig. 5 gibt die Zahlen der Tabelle 4 in Kurvenform wieder.

Hiernach ist die normale Stromstärke, wie zu erwarten, bei dem gebogenen Blech in Versuch 1 halb so groß als bei dem geraden, da der Gasdruck so gering und infolgedessen die Länge des Dunkelraumes so groß ist, daß in dem Zwischenraum zwischen den Schenkeln des gebogenen Bleches keine Entladung möglich ist. Sobald jedoch der Druck so weit steigt, daß die Entladung in den Zwischenraum eindringen kann, steigt die Stromdichte innen ganz erstaunlich an. Da sie sich dabei an der Außenseite des Bleches nicht ändert, ergibt sich das Verhältnis der Stromdichte im inneren Raume des gebogenen Bleches zum geraden Blech in Versuch 3 zu:

$$\frac{84,3 - 7,05}{14,1 - 7,05} = 10,95.$$

Daß die Stromstärke am gebogenen Blech in Versuch 7 und 8 bei den höheren Drucken, also eng anliegendem Glimmlicht, wieder geringer wird als am geraden, erklärt sich daraus, daß der Strom bei höheren Drucken in dem schmalen Schlitz des gebogenen Bleches einen viel höheren Widerstand findet als bei dem von allen Seiten frei zugänglichen geraden Blech. Bei dem kritischen Druck von etwa 2,25 mm springt die Stromstärke regelmäßig zwischen 13 und 80 mA hin und her; die hohe Stromstärke von 80 mA erhitzt das Blech und den Raum zwischen den Blechschenkeln stark, so daß die Gasdichte abnimmt, bis der Dunkelraum in dem Schlitz nicht mehr Platz hat. Die Glimmentladung verschwindet innen, der Strom sinkt auf 13 mA, das Blech kühlt sich wieder ab, bis die Entladung wieder in den Schlitz hineinspringen kann und so fort.

Mit Hilfe dieser Erscheinung läßt sich die Kathode sehr stark erhitzen. Benutzt man beispielsweise eine Kathode, die aus einem

spiralig aufgewickelten Blechstreifen besteht, so kann man sie zur hellen Rotglut erhitzen, ohne die Spannung des normalen Kathodenfalles wesentlich überschreiben zu müssen. Stellt man zwei Platinschalen unter einen Rezipienten so ineinander, daß zwischen ihnen ein geringer Zwischenraum bleibt, und umgibt man die äußere Platinschale mit einem Wärmeschutz, so kann man, wenn man die beiden Platinschalen zu Kathoden einer Glimmentladung macht, ebenfalls leicht Glühtemperaturen erreichen und mit ihrer Hilfe bequem irgendwelche Stoffe, je nach Wunsch, in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Sauerstoff, Argon usw. erhitzen oder schmelzen.



Fig. 6.

Luft von 0,42 mm Druck.
 $i = 9$ mA. Kathode gerade vollständig von Glimmlicht bedeckt.

Hand in Hand mit dem Hineinspringen des Glimmlichtes in den Spalt geht eine sehr starke Verringerung der Dicke des Dunkelraumes. Verringert man die Stromstärke unter die normale, so verschwindet die Entladung zuerst an der Außenseite des gebogenen Bleches und erst, wenn sie dort vollständig erloschen ist, unter beträchtlicher Abnahme der Stromdichte auch innen. Daraus dürfte folgen, daß der normale Kathodenfall innen niedriger liegt als außen.

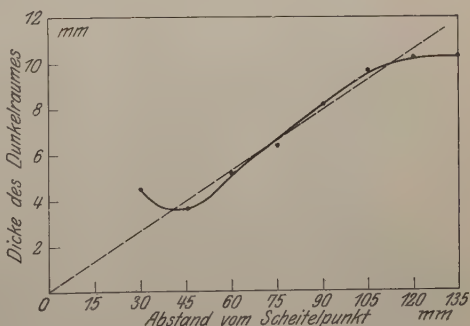


Fig. 7.

2. Um bequem untersuchen zu können, wie die Zunahme der Stromdichte und die Abnahme der Dicke des Fallraumes von dem Abstand zwischen den beiden Schenkeln des gebogenen Bleches abhängt, wurde ein Eisenblech V-förmig gebogen, so daß die beiden

geraden Schenkel einen Winkel von 25° miteinander bildeten. Die Anode befand sich oberhalb des Bleches. Wieder wurde die Stromstärke so weit gesteigert, daß das Blech gerade ringsum von der Entladung bedeckt war. Fig. 6 gibt die Erscheinung unter diesen Umständen wieder. Sie zeigt auf den ersten Blick: a) das Glimmlicht zieht sich um so näher an die Kathodenoberfläche heran, je näher die Schenkel einander kommen, bis es ein Minimum des Abstandes erreicht und kurz darauf zum anderen Schenkel hin umbiegt; b) die

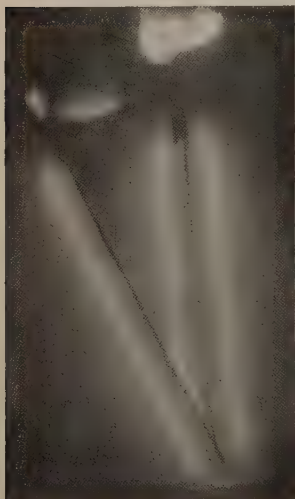


Fig. 8.

Luft von 0,50 mm Druck. $i = 11,5$ mA.
Die Innenseite des linken Schenkels
mit Glimmer bedeckt.

Helligkeit, also auch die Stromdichte des Glimmlichtes, wird um so größer, je mehr es sich der Kathode nähert.

In Fig. 7 ist für Wasserstoff von 0,83 mm Druck die Dicke des Dunkelraumes in Abhängigkeit vom Abstände vom Scheitelpunkt des Winkels zwischen den Schenkeln in vergrößertem Maßstabe aufgetragen. Die Figur zeigt, daß die Dicke des Fallraumes von dem Minimum, das nur reichlich $\frac{1}{3}$ der normalen Dicke beträgt, annähernd proportional dem Abstände vom Scheitelpunkt des Winkels bis zur normalen Dicke ansteigt. Ist der Abstand größer als vier normale Dunkelraumdicken geworden, so wirkt der gegenüberliegende Schenkel nicht mehr. Es ergibt sich also: c) die Verringerung der Dicke des Dunkelraumes ist dem Abstände des zweiten Kathodenschenkels umgekehrt proportional. Ferner ergab

sich durch Versuche: d) die Erscheinung zeigt sich auch in Luft; e) die Erscheinung besteht auch im Gebiete des anomalen Kathodenfalles, beispielsweise bei der 16fachen Stromdichte der normalen.

Wird die Stromstärke unter die normale verringert, so zieht sich das Glimmlicht innen zu einer Art Ellipse zusammen und verschwindet außen vollständig.

3. Wird die Innenseite des einen Schenkels des V-förmigen Bleches noch mit einem dünnen Glimmerblatte belegt, so verschwindet der Effekt vollkommen. Das Glimmlicht verläuft in konstantem Abstände von der Kathode, bis es stumpf gegen den glimmerbedeckten Schenkel stößt. Die Stromdichte ist überall gleich. Fig. 8 zeigt die Erscheinung.

4. Es wurde untersucht, wie die beobachtete Erscheinung der Dunkelraumverkürzung und der gleichzeitigen Erhöhung der Stromdichte von dem Winkel abhängt, den die beiden Schenkel des Bleches miteinander bilden. Die Versuche wurden in Luft von 0,25 mm Druck mit einem Blech von 3 cm Breite und 8 cm Schenkellänge angestellt. Die Schenkel wurden mit 90° anfangend, allmählich gegeneinander gebogen. Fig. 9 zeigt die Ergebnisse. Bei einem Winkel von 80° war eine Wirkung der Schenkel gegeneinander noch nicht festzustellen. Dann nahm sie jedoch mit abnehmendem Winkel schnell zu, um bei kleinem Winkel wieder nahezu konstant zu werden.

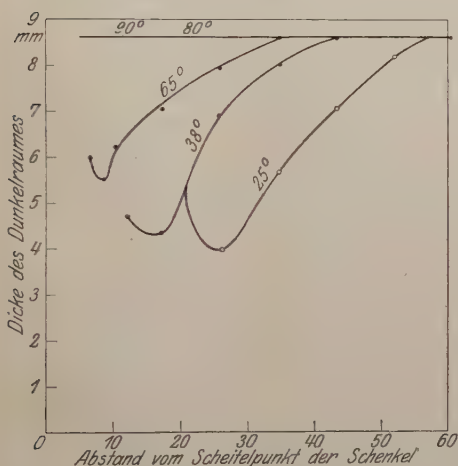


Fig. 9 a.

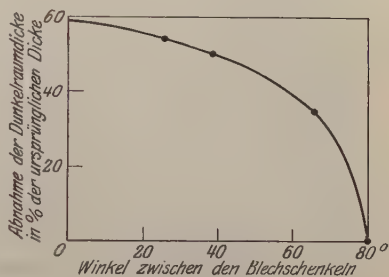


Fig. 9 b.

5. Um den Einfluß des gegenseitigen Abstandes der Schenkel beim Winkel 0° untersuchen zu können, wurde der eine Schenkel treppenförmig gestaltet, wie Fig. 10 zeigt. Es ergab sich dann nachstehende Tabelle 5.

Die Tabelle zeigt, daß hier, wie übrigens auch bei den Versuchen 4, die Erscheinung in Wasserstoff wesentlich stärker ausgeprägt ist als in Luft. Während sich in Luft die Dicke des Dunkelraumes von 10,0 auf 3,0 mm, also auf 30 Proz. des ursprünglichen Wertes verringert, geht die Dicke des Dunkelraumes in Wasserstoff bis auf 15 Proz. zurück. Ferner beginnt die Verringerung der Dicke, sobald sich die Schenkel in Luft auf zwei und in Wasserstoff auf vier Dunkelraumdicken genähert haben. In dem Maße, in dem die Dunkelraumdicke abnimmt, nimmt die Stromdichte zu. Fig. 10 läßt ferner gut erkennen, wie sehr viel heller das Glimmlicht zwischen den Schenkeln ist.

6. Es dürfte nach dem Vorstehenden ohne weiteres einleuchten, daß auch röhrenförmige Kathoden die Erscheinung sehr ausgeprägt zeigen. Beispielsweise ergab ein Eisenrohr von 1 mm Wandstärke, 3 cm Außendurchmesser und 3 cm Länge im Wasserstoff gleichzeitig innen eine Dunkelraumdicke von 4,1 mm und außen von 12,5 mm, während die Stromdichte innen ein Vielfaches von der außen betrug.

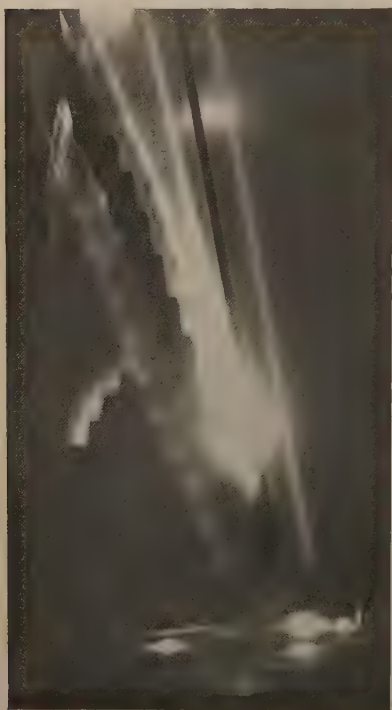


Fig. 10.

Aus den Versuchen von Brose¹⁾ folgt, daß im Fallraum eine positive Raumladung von räumlich annähernd konstanter Dichte besteht, die durch die auf die Kathode zuwandernden Kationen verursacht wird und deren Integral über dem gesamten Fallraum den normalen Kathodenfall bedingt.

Werden nun einander zugewandte Teile einer Kathodenoberfläche einander so weit genähert, daß die von der Oberfläche ausgehenden Elektronen (Kathodenstrahlen) bis in den gegenüberliegenden Fallraum gelangen, so schwächen sie dort die Raumladung um so mehr, je tiefer sie in den Fallraum eindringen. Die feldbildende Wirkung einer Ladung ist ihrer Geschwindigkeit um-

gekehrt proportional, deshalb tragen im allgemeinen die Elektronen infolge ihrer sehr viel größeren Geschwindigkeit zum Aufbau eines Feldes sehr viel weniger bei als die im gleichen Raum anwesenden Kationen. Im vorliegenden Falle aber ist die Wirkung der Elektronen groß, weil sie in dem gegenüberliegenden Fallraum gegen das Potentialgefälle anlaufen und infolgedessen bis zur Geschwindigkeit 0 gebremst werden und umkehren müssen.

Zur Aufrechterhaltung des normalen Kathodenfalles ist nun aber eine ganz bestimmte Raumladung nötig. Wird sie durch eindringende

¹⁾ Ann. d. Phys. 58, 731, 1919.

Elektronen geschwächt, so muß die Stromdichte zunehmen bis der Kathodenfall wieder erreicht ist. Da diese Zunahme aber auf beiden einander zugewandten Teilen der Oberfläche vor sich geht, nimmt auf beiden Seiten auch die Zahl der in den Fallraum gelangenden Elektronen zu, und beide Vorgänge treiben sich gegenseitig in die Höhe, bis der Prozeß schließlich infolge zunehmender Verluste im Glimmlicht zum Stillstand kommt. Da das Feld am stärksten an der Außenkante des Fallraumes geschwächt wird, wo es von vornherein schon am schwächsten ist, rückt der Glimmsaum als Grenze, an der das Feld merklich zu werden beginnt, gegen die Kathode vor; d. h. die Dicke des Fallraumes wird geringer, wie es die Beobachtungen zeigen.

Tabelle 5.

Abstand der Schenkel in mm	Dicke des Dunkelraumes		
	in Luft von 0,215 mm Druck bei normaler Stromdichte	in Wasserstoff von 1,00 mm Druck	
		bei normaler Stromdichte	bei stark anomaler Stromdichte
	mm	mm	mm
25	—	9,4	7,4
23,2	10,0	8,6	6,2
21,7	10,0	7,6	5,4
18,3	9,0	6,6	4,8
15,7	8,0	5,8	4,4
14,3	7,0	4,8	3,4
12,6	6,7	3,8	2,6
10,7	5,3	3,2	1,6
8,7	4,0	2,6	0,6
6,7	3,0	2,0	0,4
4,7	—	1,4	0,2

c) Durchbrochene Kathodenoberflächen. 1. Zwei Messingkathoden von $11 \times 2 \times 0,02$ cm Fläche wurden in Wasserstoff abwechselnd eingeschaltet. Die eine bestand aus massivem Blech, die andere aus Drahtnetz, das auf 1 mm Länge zwei Drähte von je 0,17 mm Durchmesser enthielt. Die Flächenerfüllung war also etwa 0,5. Die Versuche ergaben:

Druck mm	am Blech mA	am Netz mA
2,13	22,1	22,6
3,27	51,4	55,2
4,48	96,0	91,4

Die Netzkathode nimmt also dieselben normalen Stromdichten auf wie eine Kathode gleicher Fläche aus massivem Blech. Die Flächenhelligkeit des Glimmlichtes war völlig konstant, solange die Dunkelraumdicke mindestens so groß war wie die Maschenweite.

2. Das Platinreagenzrohr wurde mit einem Band aus Aluminiumfolie von 5,6 mm Breite spiralig umwickelt, so daß der Windungsabstand 10 mm betrug. Das Rohr wurde mit Wasser gekühlt. Bei Anwesenheit einer Wasserhaut, wie sie an gekühlten Kathoden stets vorhanden ist, beträgt der normale Kathodenfall des Platins in Wasserstoff 344 Volt, der des Aluminiums 258 Volt.

Es wurde deshalb erwartet, daß sich beim Einschalten des Stromes zuerst nur die Al-Spirale mit der Entladung bedecken würde und das Platin erst an der Entladung teilnehmen würde, wenn der Kathodenfall am Al bei anomaler Stromdichte bis auf 344 Volt gestiegen wäre. Das war aber durchaus nicht der Fall. Nur bei ganz hohen Drucken, bei denen die Dicke des Fallraumes klein gegen 5,6 mm war, bedeckte sich zunächst das Al mit der Entladung. Sobald es aber gerade bedeckt war, griff die Entladung ohne wesentliches Steigen des Kathodenfalles auf das Platin über.

Sobald die Fallraumdicke mit 5,6 mm vergleichbar wurde, bedeckten sich Al und Pt zugleich mit dem Glimmlicht. Die normale Stromdichte $\frac{\sqrt{j_n}}{p}$ war fast so groß, als ob die Kathode reines Aluminium gewesen wäre (0,363 gegen 0,385), während doch $\frac{2}{3}$ der Oberfläche Platin waren, und der normale Kathodenfall war 276 Volt, also nur wenig größer als der des Aluminiums.

Es ergibt sich also: Besteht die Kathode aus verschiedenen Metallen, so greift die normale Glimmentladung von dem Metall mit niedrigerem Kathodenfall seitlich auf das mit höherem Fall über, und der resultierende normale Kathodenfall liegt zwischen den für die einzelnen Metalle zutreffenden Werten.

Zusammenstellung.

I. Da die Stromdichte des normalen Kathodenfalles von der freien Weglänge der Gasmoleküle, also von der Gasdichte, abhängt, ergeben sich bei Ersatz der Gasdichte durch den Druck wegen der Temperaturabhängigkeit der Dichte vom Druck nur dann definierte Beziehungen zwischen der normalen Stromdichte der Glimmentladung und dem Gasdruck, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

a) Die Wände des Entladungsgefäßes müssen so weit von der Entladungsstrecke entfernt sein, daß keine störende positive Lichtsäule entsteht.

b) Das Volumen des Gefäßes muß groß gegen das Volumen des Fallraumes sein.

c) Die Anode muß die Kathode so umgeben, daß von allen Teilen der Kathode der kürzeste Weg zur Anode gleich lang ist.

II. Eine vollständig von der Entladung bedeckte Platinkathode nimmt in Luft von 5,26 mm Druck bei normaler Stromdichte eine Endtemperatur von 500° C an. Die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur steigt, ist von der Wärmekapazität, also dem Volumen der Kathode abhängig. Definierte Werte der Stromdichte ergeben sich nur in zwei Fällen:

a) Die Temperatursteigerung der Kathode wird als zum Phänomen gehörig betrachtet und mit der Messung gewartet, bis die jeweilige Endtemperatur erreicht ist, wobei stromaufnehmende und wärmeabgebende Oberflächen einander gleich sein müssen.

b) Die Kathode wird auf konstanter Temperatur erhalten, wozu bei höheren Gasdrucken Wasserkühlung unbedingt erforderlich ist, wenn nicht Kathoden sehr großen Volumens verwandt werden.

III. Bei 5 mm Druck ist die normale Stromdichte an einer durch Kühlung auf Zimmertemperatur gehaltenen Platinkathode in Wasserstoff 2,8 mal und in Luft 6,3 mal so groß als an einer nicht gekühlten, auf ihrer Endtemperatur befindlichen Kathode.

IV. Die normale Stromdichte einer auf konstanter Temperatur befindlichen Kathode ist $j_n = c \cdot p^2$. Bei einer auf der Endtemperatur befindlichen Kathode ergibt sich keine einfache Beziehung zwischen j_n und p .

V. Beim Vergleich der normalen Stromdichten von zylindrischen Kathoden verschiedener Durchmesser ist nur der erste der beiden unter II. genannten Wege gangbar. Die Messungen ergeben unter diesen Umständen, daß die Stromdichte, bezogen auf die Kathodenoberfläche, mit abnehmendem Krümmungsradius sehr stark zunimmt.

VI. Hat die Kathode die Gestalt eines V, so zieht sich das Glimmlicht zwischen den Schenkeln um so näher an die Oberfläche heran, und die normale Stromdichte sowie die Helligkeit des Glimmlichtes werden um so größer, je mehr sich die Schenkel einander nähern, bis ein Minimum des Abstandes erreicht wird und das Glimmlicht zum

anderen Schenkel umbiegt. Die normale Stromdichte steigt dabei bis auf den zehnfachen Wert. Die Erscheinung läßt sich benutzen, um Kathoden mit Spannungen, die nur wenig über dem normalen Kathodenfall liegen, sehr stark zu erhitzen. Auch an Blechen, die zu einem Zylinder gebogen sind, ist die normale Stromdichte innen viel größer und die Fallraumdicke viel kleiner als außen.

VII. Eine Netzkathode nimmt dieselben normalen Stromdichten auf wie eine massive Kathode gleicher Gesamtfläche, wenn die Fallraumdicke mindestens so groß ist wie die Maschenweite des Bleches. Besteht eine Kathode aus verschiedenen Metallen, so greift die normale Glimmentladung von dem Metall mit niedrigerem Kathodenfall seitlich auf das Metall mit höherem Fall über, und der normale Kathodenfall liegt zwischen den für die einzelnen Metalle zutreffenden Werten.

Über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz und die Frage des Intensitätsvergleichs an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge¹⁾.

Von **W. Kossel** in Kiel.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1923.)

1. Die Röntgenfluoreszenz besitzt nach einer früher entwickelten Auffassung²⁾ die Eigentümlichkeit, daß das ursprünglich von der Primärwelle erfaßte Elektron sich meist ganz oder nahezu aus dem angeregten Atom entfernt. Es hat mit dem Vorgang der Rückbildung des gespannten Zustandes augenscheinlich nichts mehr zu tun, und so liegt der Gedanke nahe, daß der Ablauf dieses Vorganges vielleicht überhaupt nicht von der Art des Vorganges abhängt, durch den das primäre Elektron entfernt wurde. Am reinsten tritt dieser Gedanke hervor, wenn man sich auf den extremsten quantentheoretischen Standpunkt versetzt und annimmt, daß nach dem Vorgang des Herausreißen eine endliche „Verweilzeit“ verfließt, bis eines der loseren Elektronen des Atoms sich entschließt, die Lücke auszufüllen. Die Ergänzung der Lücke ist dann ein Vorgang für sich, für dessen Ablauf es gleichgültig ist, wie die Lücke geschaffen wurde. Die Entscheidung darüber etwa, ob ein angeregtes Atom seine Energie als Welle aussendet oder zu anderen Dingen verwendet, wird dann nicht von der Frequenz der Welle abhängen, die das primär erfaßte Elektron herausriß. Für eine klassische Auffassung aber liegt hier der Gedanke nahe, daß die mehr oder minder nahe Übereinstimmung der anregenden mit der in Fluoreszenz auszusendenden Frequenz von Bedeutung sei, und die Messungen von Sadler³⁾, die wohl auch heute noch fast das einzige sind, was wir über diesen Punkt besitzen, scheinen ja in der Tat zu zeigen, daß die „Ergiebigkeit“ der Fluoreszenzanregung an der Anregegengrenze ein Maximum hat und von da zu kürzeren Wellen stetig abnimmt, mit der Entfernung der anregenden von der Eigenfrequenz also schlechter wird.

Die Frage, wie diese Wellenlängenabhängigkeit aussieht, ist also einmal theoretisch von Interesse. Sind die quantenhaften Einzelvorgänge, die bei der Fluoreszenz vorkommen, zeitlich vollkommen ge-

¹⁾ Gekürzt vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen. Göttingen, 7. Juli 1923.

²⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 898 u. 953, 1914.

³⁾ C. A. Sadler, Phil. Mag. **18**, 107, 1909; **22**, 447, 1911.

trennt, wie es eine bestimmte Auffassungsweise der Quantentheorie vermuten wird, so kann die zeitliche Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Wellen bestimmter Frequenz lediglich von den Periodizitätseigenschaften der Zustände abhängen, die bei den Rückbildungsvorgängen selbst ins Spiel kommen. Das Verhältnis dieser Größe zur zeitlichen Wahrscheinlichkeit von Rückbildungsvorgängen überhaupt aber wird den Bruchteil aller Anregungsprozesse angeben, die zur Emission von Wellen der gedachten Art führen, und dieser Umwandlungskoeffizient, den wir für irgend eine mit α bezeichnete Linie der Fluoreszenz mit u_α bezeichnen wollen, wird ebenfalls nur von der Art des angeregten Zustandes, nicht aber von der Art abhängen, wie dieser hervorgerufen wurde. Er wird also, im Gegensatz zu der von Sadler beobachteten Größe, mit veränderter Wellenlänge konstant bleiben.

Damit aber tritt hervor, daß diese Frage auch ein meßtechnisches Interesse besitzt. Liegen die Verhältnisse so, wie wir sie eben schilderten, so wird die Zahl der Emissionsprozesse der Linie α proportional sein der Zahl der Anregungen, die in der Sekunde im fluoreszierenden Material stattfinden, ganz einerlei, welche die Frequenz der primären Welle war, die die Anregungen hervorrief. Sie wird einfach der „Zahl der absorbierten Lichtquanten“ proportional sein, ganz einerlei, wie groß das einzelne ist, wenn es nur überhaupt die Erregung der Linie α einzuleiten vermag. Hierauf aber kann prinzipiell eine Methode gegründet werden, die Energieintensität zweier Röntgenstrahlenbündel verschiedener Frequenz zu vergleichen, eine wichtige, aber bis heute noch nicht befriedigend gelöste Aufgabe.

2. Wir betrachten die Absorption des zu messenden Bündels, das die Frequenz ν_P besitze, in einem Material, dessen Streukoeffizient gegen den totalen Absorptionskoeffizienten vernachlässigt werden kann. Dann ist die Absorption ganz Angelegenheit lichtelektrischer Vorgänge, der Absorptionskoeffizient mißt die Wahrscheinlichkeit des Eintretens bestimmter einzelner Energieabgaben, hier lichtelektrischer Vorgänge, beim Durchsetzen einer gegebenen Schicht¹⁾, die Energie scheint von der Welle stets in „ganzen Quanten“ $h\nu_P$ an einzelne Elektronen übertragen zu werden.

In einem Material, in dem durch einen primären Wellenzug der Frequenz ν_P eine Anzahl N von Elektronen in der Sekunde lichtelektrisch erfaßt und damit die gleiche Zahl von Atomen angeregt wird, wird also die Intensität

$$i = Nh\nu_P \text{ erg/sec}$$

¹⁾ Vgl. I. c., S. 961.

festgehalten. Weiß man aus Absorptionsmessungen, daß ein Bruchteil γ des gesamten Primärbündels in unserem Material hängen bleibt, so kann man angeben, daß das Primärbündel insgesamt einen Energiefluß:

$$I = i/\gamma = \frac{1}{\gamma} N h \nu_P \text{ erg/sec}$$

enthält. Ist γ und die Frequenz ν_P bekannt, so bedarf es zur absoluten Intensitätsmessung des monochromatischen Bündels nur der Messung der Zahl N . Wir betrachten drei Wege, diese Messung auszuführen.

3. a) Messung von N durch Auszählung. Der unmittelbarste Weg, N zu bestimmen, wäre ein einfaches Auszählen der lichtelektrisch befreiten Elektronen. In 1 cm Luftweg einer Wilsonschen Kammer werden nach einer Exposition von τ Sekunden $N\tau$ Bahnspuren beobachtet. Der Weg zur Anwendung der oben angeführten Berechnungsweise steht also ohne weiteres offen, solange es sich um Wellenlängen handelt, für die schon in Luft die Streuabsorption hinter der lichtelektrischen ganz zurücktritt, was allerdings erst bei Wellenlängen oberhalb 1 Å.-E. mit einiger Annäherung zu erwarten ist. (Vgl. Nr. 7.)

Die dem lichtelektrisch erfaßten Elektron übergebene Energie $h\nu_P$ spaltet sich in zwei Beträge: die Abreißarbeit und die lebendige Kraft des abfliegenden Elektrons. So ergeben sich zwei weitere Wege zur Bestimmung von N .

4. b) Messung von N durch die Ionisationswirkung der abfliegenden Elektronen. Auf den Wirkungen der abfliegenden Elektronen auf das umgebende Gas beruhen alle „Ionisations“-meßmethoden, also praktisch alles, was vorliegt. Die Verhältnisse werden besonders einfach, wenn die Abreißarbeiten gegen $h\nu_P$ vernachlässigt werden können, was ausgezeichnet bei H_2 zutrifft, auch bei CO_2 noch für Wellenlängen von 2 Å.-E. erst einen Fehler von einigen Prozenten bedeutet, schließlich auch bei Luft noch mit einer gewissen Annäherung, die aber (s. Nr. 7) nicht überschätzt werden darf, gilt. Dann kann angenommen werden, daß die gesamte dem Röntgenstrahlenbündel entzogene Energie in kinetische Energie von Kathodenstrahlen übergeht.

Wäre nun außerdem noch die von einem Kathodenstrahl erzeugte gesamte Ionisation seiner kinetischen Energie proportional, so wäre die Messung der Ionisation, die ein Röntgenstrahlenbündel in gegebener Luftstrecke erzeugt, unmittelbar der dort aufgefangenen Energie proportional. Viele der wertvollsten Messungen, bis zu den sorgfältig durchkorrigierten Messungen des weißen Spektrums von

Kulenkampff und Wagner¹⁾, sind bis dahin durchgeführt, daß die totale Ionisation, die das Röntgenstrahlenbündel auf seinem ganzen Wege bis zur Erstickung erzeugen würde, aus den Beobachtungen berechnet wird, — auch die Messungen Sadlers, die wir mehrfach zu benutzen haben, sind so umgerechnet. Früher ist mitunter als selbstverständlich angesehen worden, daß diese totale Ionisation dem totalen Energieinhalt des Bündels proportional sein müsse — einerlei, welche Frequenzen es enthalte. Träfe diese Annahme zu, so gäben z. B. die mit der Ionisationskammer gewonnenen Aufnahmen weißer Röntgenspektren wirklich den Verlauf der energetischen Intensität, also das Analogon dessen, was man im Gebiete der Wärmestrahlung mit thermischen Methoden gewinnt, und wären unmittelbar zu theoretischen Betrachtungen auszunutzen.

5. Es muß aber durchaus bezweifelt werden, daß diese Annahme zutrifft. Die Gesamtionisation eines Kathodenstrahlelektrons wächst vielmehr rascher als seine kinetische Energie. Wir zeigen dies zunächst in Fig. 1 an den besten heute verfügbaren Daten, die in der Monographie von Lenard²⁾ zusammengefaßt sind, für den Bereich niedrigerer Geschwindigkeiten, der für uns hier zunächst von Interesse ist. Als Abszisse ist die kinetische Energie, in Voltzahlen ausgedrückt, verwendet. Die Abszissen sind also gleichzeitig den Frequenzen proportional, durch

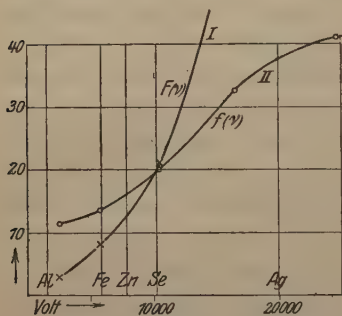


Fig. 1.

die Elektronen der bezeichneten Geschwindigkeiten erzeugt werden, wenn man von den Ablösearbeiten absieht, wie wir es in dieser Betrachtung tun. Die Lage der $K\alpha$ -Linien einiger bezeichnender Elemente ist angegeben. Die Ordinaten geben in Kurve I die gesamte Zahl von Elektronen an, die ein Elektron der betreffenden kinetischen Energie auf seinem ganzen Wege frei macht, in Kurve II das Verhältnis der insgesamt auftretenden Ionenzahl (das erzeugende mit eingerechnet) zur Energie (um das Verhältnis Ionenzahl zu Voltzahl numerisch abzulesen, ist die Ordinatenbezeichnung durch 10000 zu teilen). Wir nennen die beiden in I und II dargestellten

¹⁾ E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922; H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **69**, 548, 1922.

²⁾ P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abh. d. Heid. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl.; 1918, Abh. 5.

Größen, als Funktion der erzeugenden Frequenz genommen, wie es für uns wesentlich ist, weiterhin auch $F(\nu)$ und $f(\nu)$. Es zeigt sich, daß $F(\nu)$ weit von einem linearen Anstiege entfernt ist und $f(\nu)$, die spezifische „Ionisation pro Energieeinheit“ stark mit der Frequenz ansteigt. Nach den hier verwendeten Daten kann keine Rede davon sein, daß die totale Ionisation der totalen Energieintensität proportional sei, die Ionisationsmethode übertreibt die Intensität der höheren Frequenzen gegenüber der der niedrigen. Man könnte z. B. in dem Gebiet unterhalb 10 000 Volt, in dem u. a. die Messungen von Kulenkampff liegen, etwa einen linearen Anstieg $f(\nu) = a + b\nu$, bei dem das zweite Glied etwa für 1 Å.-E. den Wert des konstanten Gliedes erreicht, als erste Näherung ansetzen.

Auf die Verhältnisse, die wir eben graphisch erläutert haben, hat Holthusen¹⁾ in einer wichtigen Darlegung hingewiesen, die entwickelt, daß hier prinzipiell ein Weg offensteht, durch Ionisationsbeobachtung zu einer wirklichen Intensitätsmessung zu gelangen. Im Anschluß an unsere obige Betrachtung, die angab, daß nur die Zahl N der angeregten Atome zu bestimmen sei, können wir so formulieren: Ist S der Sättigungsstrom für den Zentimeter des Strahlweges in Luft, so ist offenbar:

$$S = N \cdot F(\nu) \text{ oder } N = \frac{S}{F(\nu)}.$$

Grundsätzlich ist also, wenn man die Zahl $F(\nu)$ kennt, wieder eine absolute Bestimmung von N und damit der energetischen Intensität möglich.

6. Die Anwendung dieses Verfahrens bietet allerdings zunächst noch einige Schwierigkeiten. Vor allem gilt das für die absolute Messung. Die gesamte Sekundärelektronenzahl, die ein rasches Elektron erzeugt, ist nämlich nicht unmittelbar beobachtet, sondern aus der Zahl berechnet, die auf einem Zentimeter entsteht. Zu dieser Umrechnung ist nötig, den mittleren gesamten Weg eines raschen Elektrons zu kennen, wobei es natürlich nicht darauf ankommt, ob dieser Weg gekrümmt ist. Man hat also einen „wahren Absorptionskoeffizienten“ zu benutzen, der die wahre mittlere Länge einer Elektronenbahn, allen Krümmungen folgend, bestimmt. Was wir aber an Absorptionskoeffizienten für dies Gebiet besitzen, ist so beobachtet, daß die Elektronenzahlen bestimmt werden, die über planparallele, senkrecht zur ursprünglichen Strahlrichtung sich erstreckende Schichten hinauskommen. Was also an Elektronen in der Schicht seitlich abgelenkt

¹⁾ H. Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen 26, 211, 1919.

wurde, wird schon als in der Schichtdicke aufgehalten gerechnet, wenn auch der gesamte Weg, den solch abgelenktes Elektron bis zur Bremsung zurücklegt, weit größer ist als die Schichtdicke. Der „praktische“ Absorptionskoeffizient ist also höher als der „wahre“; die wirklichen gesamten Wege der Elektronen und damit die gesamte Zahl der Elektronen, die sekundär entstehen, werden zu klein berechnet. Ebenso wie ein früherer Versuch des Verf., solche Totalionisationen zu berechnen, benutzen auch die erwähnten Angaben der Lenardschen Monographie noch den „praktischen“ Absorptionskoeffizienten, geben also zu kleine Totalwerte. Führt man sie in die Berechnung von beobachteten Ionisationen ein, so wird man zu hohe Werte von N erhalten und die absolute Intensität der Röntgenstrahlen überschätzen. Nun wäre aber für die meisten theoretisch interessanten Aufgaben schon viel gewonnen, wenn, unter Verzicht auf absolute Bestimmung der einzelnen, wenigstens ein korrekter Vergleich der Intensitäten verschiedener Wellenlängen möglich wäre. Hier liegen die Aussichten etwas günstiger. Lenard zeigt¹⁾, daß der „Umwegfaktor“, der das Verhältnis des wirklichen Weges eines Elektrons zu dem aus dem scheinbaren Absorptionskoeffizienten berechneten angibt, für Strahlen von $\beta = 0,92$ und Strahlen von $\beta = 0,35$ praktisch gleich ist. Unter solchen Umständen wird auch die Berechnung der gesamten Ionenzahl bei beiden Geschwindigkeiten um denselben Faktor gefälscht sein, und im Vergleich der beiden wird dieser Faktor herausfallen. Da Lenard für ein so gewaltiges Geschwindigkeitsintervall praktisch keine Änderung des Umwegfaktors findet, wird man vermuten dürfen, daß beim Vergleich einander nahe liegender Wellenlängen die Anwendung der aus der Lenardschen Kurve abzulesenden Totalzahlen vielfach praktisch hinreichen wird. Wir wenden diese Annahme weiter unten an.

7. Bei Anwendung der Ionisation in leichten Gasen wird die Voraussetzung, daß der Streukoeffizient gegen den gesamten Absorptionskoeffizienten zu vernachlässigen sei, nur für längere Wellen ($\lambda > 1 \text{ \AA}$) gemacht werden können. Es ist aber vielleicht der Erwähnung wert, daß das meist verwandte Gas, die atmosphärische Luft, für Wellenlängen, die über 1 \AA hinausgehen, schon wieder eine Komplikation anderer Art für die Absolutmessung durch Ionisation bietet. Da die Atomabsorption mit der vierten Potenz der Grundzahl geht, muß das atmosphärische Argon etwa 15 Proz. der Gesamtaborption übernehmen. Hier ist die K -Ablösearbeit aber bereits beträchtlich, nämlich 2910 Volt, d. i. etwa die Hälfte der Quantenenergie der $K\text{-}\alpha$ -Linie des Eisens:

¹⁾ L. c. Tab. 17, S. 283.

5840 Volt. Da etwa $\frac{6}{7}$ aller Absorptionen eines Atoms auf K -Elektronen gehen, ist also zu erwarten, daß etwa 12 Proz. aller Elektronen, die eine Strahlung von 2 \AA (etwa $K\alpha$ des Eisens) in Luft auslöst, nur die Hälfte der kinetischen Energie besitzen, die dem Lichtquantum entspricht. In diesen Gebieten weicht also Luft von der Annahme dieses Verfahrens, daß sich die Strahlungsenergie völlig in kinetische verwandle, bereits deutlich ab. Demnach wäre zu empfehlen, bei Ionisationsmessungen in diesen Gebieten die atmosphärische Luft zu vermeiden, um die Möglichkeit offenzuhalten, die Ergebnisse später, wenn die Ionisationsfähigkeit eines Elektrons bekannter Geschwindigkeit sicherer bekannt ist, in absolutes Maß umzurechnen.

8. c) Messung von N durch Beobachtung der Fluoreszenzintensität. Die eben besprochene Schwierigkeit, aus unmittelbaren Ionisationsmessungen an Röntgenstrahlungen etwas Sicheres über ihre Intensitätsverhältnisse zu erfahren, ist der praktische Grund, warum es von Interesse sein kann, einmal nicht die dem Elektron verbleibende kinetische Energie, sondern die am Atom aufgespeicherte Abreißarbeit zur Messung zu verwenden. Wir kommen damit auf die Überlegungen des Eingangs zurück. Sind N Atome angeregt worden und ist der Bruchteil, der eine Fluoreszenzwelle ν_S emittiert, u_S , so haben wir auf N absorbierte Lichtquanten der Primärfrequenz ν_P eine Emission von $u_S \cdot N$ Lichtquanten der Sekundärfrequenz ν_S zu erwarten. Als Energiefluß der Sekundärstrahlung aus einem Material, das die Intensität i festhält, erhalten wir also:

$$s = u_S N \cdot h \nu_S = u_S \cdot \frac{\nu_S}{\nu_P} \cdot i,$$

oder aus einem Material, das das ganze Primärbündel absorbierte:

$$S = u_S \cdot \frac{\nu_S}{\nu_P} \cdot I.$$

Vergleichen wir zwei primäre Bündel mit den Frequenzen ν_1 und ν_2 , die beide die Frequenz ν_S anzuregen vermögen, so sind die von ihnen erzeugten Sekundärintensitäten:

$$S_1 = u_S \cdot \frac{\nu_S}{\nu_1} \cdot I_1$$

$$S_2 = u_S \cdot \frac{\nu_S}{\nu_2} \cdot I_2$$

und das Intensitätsverhältnis der Primärstrahlungen verschiedener Wellenlänge ist gegeben durch

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{\nu_2}{\nu_1}.$$

Da nun die Sekundärintensitäten S beide in Form derselben Eigenfrequenz ν_s gegeben sind, können sie durch Ionisationsmessungen verglichen werden. Sind also ν_1 und ν_2 bekannt, so hat man nun, durch Transformation auf ein und dieselbe Fluoreszenzstrahlung, einen korrekten Intensitätsvergleich der beiden Strahlungen verschiedener Frequenz erreicht.

9. Zur Ausführung. Die Methode setzt voraus, daß in allen Fällen derselbe Bruchteil der Fluoreszenzstrahlung die Ionisationskammer erreicht, oder daß dieser Bruchteil für jeden Fall bekannt ist, so daß jeweils auf die Gesamtstrahlung reduziert werden kann. Da Primärstrahlungen verschiedener Härte zu verschiedenen Tiefen ins fluoreszierende Material eindringen, hängt im allgemeinen auch der Bruchteil der gesamten Fluoreszenzstrahlung, der die Oberfläche erreicht und von außen beobachtet wird, von der Härte der Primärstrahlung ab. Indes entsteht hierdurch keine grundsätzliche Schwierigkeit, da ja ohnehin vorausgesetzt ist, daß die Frequenzen der vorkommenden Strahlungen, also auch ihre Absorptionskoeffizienten, bekannt sind. Die rechnerische Reduktion fällt z. B. dann besonders einfach aus, wenn die Fluoreszenz einer praktisch unendlich dicken Platte von der Vorderseite her unter demselben Winkel beobachtet wird, unter dem die erregende Strahlung einfiel. Die Reduktion wird überhaupt unnötig, falls die Fluoreszenz in so dünnen Schichten erregt wird, daß ihre Absorption in der Schicht praktisch zu vernachlässigen ist. Das kann durch streifenden Einfall auf eine gut geebnete Oberfläche und Beobachtung in der Normalenrichtung erreicht werden. Die (nach Bruchteilen eines Grades gehenden) Neigungswinkel, die man hier, wie sich aus den bekannten Absorptionsverhältnissen leicht berechnen läßt, anzuwenden hat, erfordern eine Platte von einigen Zentimetern Länge, um einen Strahl völlig aufzufangen, der einen Bruchteil eines Millimeters breit ist. Es scheint also, daß gerade unter Verhältnissen, wie sie spektroskopisch gegeben sind, die Bedingungen, bei denen von Reduktionsrechnung wegen Absorption abgesehen werden kann, erfüllt werden können. Das Verfahren würde sich in diesem Fall so gestalten, daß der vom Kristall kommende Strahl nach Durchsetzen eines Spaltes nicht in eine Ionisationskammer tritt, sondern streifend von einer ebenen Platte aufgefangen wird. Eine dieser Platte gegenüberstehende, vor dem Primärstrahl selbst geschützte Ionisationskammer hat dann einen Strom anzuzeigen, der der „Zahl der Lichtquanten“ im Primärstrahl, wie auch dessen Härte sei, proportional ist. Die Durchführbarkeit dieses Verfahrens wird geprüft.

Die Möglichkeit, u selbst auf diesem Wege zu messen, werde wegen der größeren technischen Schwierigkeiten zunächst nur kurz erwähnt. Grundsätzlich kann das vorgeschlagene Verfahren benutzt werden, um die gesamte „Zahl der Lichtquanten“ einer Fluoreszenzstrahlung II mit der „Zahl der Lichtquanten“ eines Primärstrahls I zu vergleichen, der die Fluoreszenz anregte. Beide müssen dazu in eine weitere Fluoreszenzstrahlung III, die auch von der Sekundärstrahlung angeregt wird, umgewandelt werden. Das so gemessene Verhältnis ist die Größe u für die Erregung von II. Wegen des diffusen Charakters der Fluoreszenzstrahlung werden hier die Korrektionsrechnungen von großem Einfluß und die Intensitätsverhältnisse ungünstig, so daß die Durchführung des einfachen Grundgedankens verhältnismäßig stark durch technische Umstände belastet wird.

10. Die Annahme, daß die Zahl der im fluoreszierenden Material stattfindenden Emissionsprozesse der Zahl der angeregten Atome proportional sei, einerlei mit welcher Wellenlänge die Anregung vollzogen wurde, oder die Annahme, daß die Größe u von der Wellenlänge nicht abhängt, ist, wie im Anfang ausgeführt, theoretisch sehr wahrscheinlich. Es ist nun noch von Interesse zuzusehen, wie sich denn zu dieser Erwartung die Ergebnisse von Sadler verhalten, die doch zu zeigen scheinen, daß die Fluoreszenzanregung in der Nähe der Erregungsgrenze am besten sei und mit wachsender Entfernung der anregenden Strahlung zu höheren Frequenzen immer ungünstiger werde. Was Sadler beobachtet, ist das Verhältnis der totalen Ionisation, die die gesamte Fluoreszenzstrahlung erzeugen würde, wenn man sie gänzlich in Luft absorbierte (wir bezeichnen sie mit J_S), zu der, die das erregende Bündel ergeben würde (J_P). Wie kommen nun diese Ionisationen zustande? — Sprechen wir wieder kurz von der „Zahl der Lichtquanten“ in der primären und sekundären Strahlung und nennen diese n_P und n_S , so ist nach unserer Bezeichnung:

$$\frac{n_S}{n_P} = u.$$

Demnach ist das Verhältnis der Energieintensitäten in beiden Strahlungen

$$\frac{I_S}{I_P} = \frac{n_S h \nu_S}{n_P h \nu_P} = u \frac{\nu_S}{\nu_P}.$$

Nehmen wir nun, was nach dem oben Besprochenen (4, 7) wenigstens in erster Näherung erlaubt sein wird, an, in den Sadlerschen Versuchen sei die in den Ionisationskammern absorbierte Energie völlig in Energie der lichtelektrisch ausgelösten Kathodenstrahlen übergegangen, so wird die von einer absorbierten Energieeinheit der

Frequenz ν erzeugte Ionisation jeweils gleich der aus den Lenard'schen Kurven zu entnehmenden Funktion $f(\nu)$ sein. Wir haben also für die Ionisationen das Verhältnis

$$\frac{J_S}{J_P} = \frac{I_S}{I_P} \cdot \frac{f(\nu_S)}{f(\nu_P)} = u \cdot \frac{\nu_S \cdot f(\nu_S)}{\nu_P \cdot f(\nu_P)}$$

und damit

$$u = \frac{J_S}{J_P} \cdot \frac{\nu_P}{\nu_S} \cdot \frac{f(\nu_P)}{f(\nu_S)}. \quad (A)$$

Von den rechts stehenden Größen ist die erste von Sadler beobachtet (bei ihm mit $\frac{k}{\lambda'}$ bezeichnet), die zweite, das Verhältnis der anregenden zu den emittierten Frequenzen, bekannt (Sadler verwendet

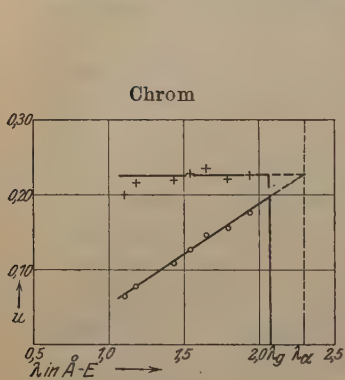


Fig. 2.

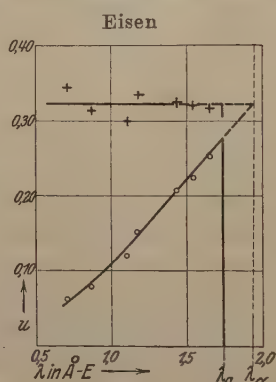


Fig. 3.

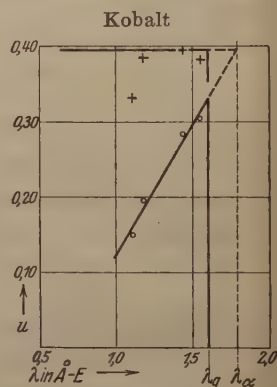


Fig. 4.

zur Anregung lauter Eigenstrahlungen), die dritte in Fig. 1 nach Lenards kritischer Zusammenstellung gezeichnet. So kann u berechnet werden.

11. In den Fig. 2, 3 und 4 sind zunächst als Kreispunkte die Sadlerschen Ionisationsgrößen $\frac{J_S}{J_P} \left(= \frac{k}{\lambda'} \right)$ als Funktion der Wellenlänge gezeichnet. Unser Ausdruck (A) besagt, daß für den Grenzfall $\nu_P = \nu_S$ das Ionisationsverhältnis wirklich die Größe u selbst ergäbe: $u = \frac{J_S}{J_P}$. Da der Verlauf von $\frac{J_S}{J_P}$ in der Nähe der Kante einigermaßen stetig und praktisch linear (sich ergibt, ist hier zunächst (gestrichelt) eine Extrapolation bis zur Wellenlänge der Hauptfluoreszenzlinie vorgenommen. Von hier ist dann eine Horizontale nach kleinen λ hin geführt (von der Kante an durchgezogen), um an ihr zu prüfen, wie es mit der Konstanz von u steht. Aus den einzelnen Beobachtungswerten Sadlers sind ferner, nach Formel (A), die Größen u für die verschiedenen Anregungswellenlängen berechnet und als Kreuz-

punkte aufgetragen. Sie ordnen sich, soweit als sich unter den Meßbedingungen erwarten lassen kann¹⁾, um die durch Extrapolation gewonnene Horizontale: u ergibt sich als Konstante. Wir können also so zusammenfassen: Die Absorption einer bestimmten Zahl „erregender Lichtquanten“, einerlei welcher Frequenz, ergibt stets die Emission ein und derselben Zahl „sekundärer Lichtquanten“ in der erregten Fluoreszenz; die Nähe der Erregungsgrenze ergibt nicht etwa eine höhere Zahl von Fluoreszenzemissionen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein angeregter Zustand zur Wellenemission führt, hängt nicht von der Wellenlänge der Strahlung ab, die ihn hervorrief. Da die von Sadler verwendeten vollen K -Strahlungen in der Tat mehrere Linien enthalten und bei unserer Umrechnung, da wir einfach die Lenardschen Zahlen verwendeten, die Annahme der Konstanz des „Umwegfaktors“ (6) einging, darf man die Genauigkeit, mit der wir eben die erwartete Konstanz an den Sadlerschen Messungen bestätigten, zunächst auch nicht zu hoch einschätzen, ist aber jedenfalls zu der Aussage berechtigt, daß dann, wenn man die Rechnung so gut führt, wie es heute möglich scheint, kein positives Anzeichen übrig bleibt, daß der Umwandlungskoeffizient u von der Wellenlänge der erregenden Strahlung abhängt. Dies gilt für sämtliche Elemente, an denen Sadler in genügendem Umfange beobachtet hat.

12. Der Betrag von u ergibt sich von Element zu Element wesentlich verschieden und steigt mit dem Atomgewicht an:

Cr	Fe	Co	Cu	Zn
$u = 0,23$	0,32	0,39	0,42	0,51

Man darf wohl diesen Absolutwerten, deren Änderung mit Z auffallend stark ist, nicht denselben Grad von Sicherheit zuschreiben wie dem Bestehen der Konstanz beim einzelnen Element.

Ihre Ermittlung bedarf nämlich der Umrechnung aus der in einer Ionisationskammer unter bekannten geometrischen Bedingungen beobachteten Ionisation auf die totale Ionisation, die die Sekundärstrahlung erzeugen würde, wenn sie nach allen Richtungen unbehindert aus dem Strahler austreten könnte. Sadler berücksichtigt hier sehr sorgfältig nicht nur die Raumwinkel, sondern z. B. auch die Korrekturen für vermehrte Absorption in der Platte wegen teilweise schrägen Austritts der Sekundärstrahlung; indes erlauben Messungen mit nur einer Ionisationskammer, deren Abstand und Größe nicht variiert wird, keine Kontrolle darüber, ob der Absolutwert richtig ermittelt ist, und

¹⁾ Die Wellenlänge $\lambda = 1,1 \text{ \AA.-E. } (Se - k)$ gibt, worauf schon Glocker hinwies, in dieser Arbeit Sadlers systematisch besonders niedrige Werte für k/λ .

so bleibt offen, daß hier nicht alle Einflüsse in Rechnung gezogen worden sind. Zum Beispiel bietet die Annahme Bedenken, daß die Ionisation, die Strahlen verschiedener Härte in der Kammer erzeugen, einfach den Absorptionskoeffizienten proportional gesetzt wird. Das ist für sehr dünne Schichten zulässig, in den bei Sadler vorkommenden Apparatdimensionen aber müssen die weicheren Strahlen bereits merkliche Abschwächungen erleiden, während sie die Luft vor und in der Kammer durchsetzen. Legt man z. B. für Fe-K-Strahlung in Luft den Owenschen Absorptionskoeffizienten $\alpha = 0,0254 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde, so findet sich, daß sie auf der nach der Figur zu 8 cm einzuschätzenden Entfernung vom Sekundärstrahler zur Mitte der Kammer schon auf 0,82 ihres Ausgangswertes abgeschwächt ist. Für den Vergleich des Erregungsvermögens verschiedener Primärstrahlungen am Eisen macht diese stets gleiche Abschwächung nichts aus, die Frage der Konstanz des Umwandlungskoeffizienten am gleichen Material wird nicht davon berührt, wohl aber wird der Absolutwert der Ergiebigkeit zu klein erscheinen, wenn man die Luftabsorption nicht in Rechnung zieht. Für Chromstrahlung beträgt die analoge Größe schon 0,74 und so ist anscheinend schon dieser Faktor imstande, einen merklichen Teil der Abnahme auf sich zu nehmen, die die aus den Sadlerschen Beobachtungen berechneten Absolutwerte mit fallender Ordnungszahl zeigen. Auf jeden Fall liegen die Umwandlungskoeffizienten in der ersten Zehnerpotenz unter der Einheit, und dies Ergebnis, das ja aus Sadlers Ergebnissen schon ohne jede nähere Korrektionsbetrachtung zu entnehmen war, bildet jedenfalls eines der interessantesten Ergebnisse jener Messungen, vor allem durch den ungeheuren Unterschied gegenüber der Bremsstrahlung, der ja augenscheinlich ebenfalls ein „Hereinfallen“ eines Elektrons — aber von einer Bahn aus dem Kontinuum der hyperbolischen Bahnen zu einer anderen dieses Bereichs oder zu einer der äußersten diskreten Bahnen eines Atoms — zugrunde liegt, bei der aber nur wenige Promille der Energie zu Strahlung führen, also nur wenige Promille der „Hereinfall“-Prozesse zur Emission eines Lichtquantums führen können. Es ist nicht auszuschließen, daß der Faktor bei der Fluoreszenz gleich der Einheit ist. Wäre er kleiner als 1, würde die Spannung einer K-Erregung nicht stets als Welle emittiert, sondern in einem merklichen Bruchteil der Fälle dazu verwendet, ein anderes Elektron abzureißen und zu beschleunigen, ohne daß sich vorher eine Welle entwickelt hätte — jedes Atom besitzt ja schon Elektronen, die lose genug sind, um etwa von der K- α -Energie abgerissen zu werden —, so müßte sich dies in den lichtelektrischen Versuchen mit Röntgenstrahlen bemerkbar gemacht haben, indem sich

unter den „lichtelektrischen“ Kathodenstrahlen solche zeigten, deren Energie den Quantenenergien der Linien des bestrahlten Elementes praktisch gleich ist. In der Tat haben schon 1914 Robinson und Rawlinson¹⁾ die Existenz solcher Linien beschrieben und M. und L. de Broglie berichten 1921 über Linien, deren Energie der Differenz zwischen *K*-Linienfrequenzen und *L*- oder *M*-Grenzfrequenz entspricht. Ob diese Linien nun allein durch eigentliche lichtelektrische Wirkung der Fluoreszenzstrahlung entstanden sind, wie die Verf. annehmen, oder zum Teil durch einen Vorgang Klein-Rosselandischer Art, an den wir hier denken, kann erst durch quantitative Untersuchung entschieden werden.

Soweit das Material dem Verfasser bekannt ist, werden die dem primären Lichtquant entsprechenden Linien stets als die stärksten und oft allein erwähnt; die Fälle, in denen die im bestrahlten Atom aufgespeicherte Energie ablösend wirkt, scheinen zurückzutreten, während die oben angeführten Zahlen für *u* erwarten lassen würden, daß mindestens die Hälfte aller Erregungsfälle zu solchen Vorgängen führte. Man wird also mit der Möglichkeit rechnen, daß die Absolutwerte von *u* sich aus den Sadlerschen Beobachtungen zu klein ergeben, und offen halten, daß *u* bei den hier betrachteten *K*-Prozessen vielleicht sogar die Einheit erreicht, d. h. daß jede Erregung des *K*-Mechanismus auch zur Emission einer der *K*-Linien führt²⁾.

13³⁾. Höchst interessante Betrachtungen zu der hier berührten Frage hat Barkla⁴⁾ 1917 gegeben. Er macht von neuen Beobachtungen Gebrauch, die das Verhältnis der Ionisationen in Äthylbromid und Luft über die *K*-Kante des Broms verfolgen. Mit dem Überschreiten dieser Grenze springt die Ionisation in Äthylbromid, verglichen mit der in Luft, auf das Drei- bis Vierfache, und Barkla sucht nun, indem er das gleichzeitige Anwachsen der Absorption mit in Rechnung zieht, eine Übersicht darüber zu gewinnen, wie sich die im *K*-Mechanismus des Broms festgehaltene Energie auf kinetische Energie von *K*-Elektronen und auf Fluoreszenz verteile. Er kommt zu der Ansicht, daß an der Grenze das Verhältnis 1:1 bestehe — je die Hälfte der Energie werde zu kinetischer und zu Fluoreszenz —, während zu

1) Phil. Mag. 28, 277, 1914.

2) Anm. b. d. Korr. Fräulein L. Meitner hat kürzlich (ZS. f. Phys. 17, 54, 1923) einen anscheinend zwingenden experimentellen Nachweis für das Vorkommen unmittelbarer Klein-Rosseland-Prozesse bei der *K*-Erregung gegeben; auch die Häufigkeit solcher Prozesse in anderen Versuchen (Broglie, Ledrus) ist günstiger beurteilt als oben. Schon Rosseland selbst hat (ZS. f. Phys. 14, 173, 1923) ausgeführt, daß Vorgänge der von ihm und Klein angenommenen Art prinzipiell auch im Röntgengebiet möglich sein müßten.

3) Nicht vorgetragen, erst später hinzugefügt.

4) C. G. Barkla, Phil. Trans. 217, 315, 1917 (Baker-Vorlesung); siehe auch Nobel-Vortrag 1918.

höheren Frequenzen hin der Anteil der Fluoreszenz abnehme¹⁾. Daß ein Gang in diesem Sinn besteht, ist durchaus plausibel. Die Schlüsse aber, die zu dem quantitativen Ergebnis führen, enthalten Voraussetzungen, die zum Teil gewiß nicht zutreffen, vor allem die Annahme, daß alle von einer Wellenlänge aus einem Atom ausgelösten Elektronen, einerlei ob sie aus der *K*-, *L*- oder anderen Schalen stammen, dieselbe Geschwindigkeit besäßen, so daß man die von den Elektronen einer Gruppe erzeugte Ionisation einfach der Zahl der ausgelösten Elektronen proportional setzen dürfe. Wenn die Barklaschen Beobachtungen (was dennoch möglich bleibt) wirklich die Bedeutung haben, daß an der *K*-Grenze sofort neben der Fluoreszenzstrahlung und dann, wenn man diese selbst praktisch völlig austreten, also nicht wesentlich im Material selbst lichtelektrisch wirken läßt, neue rasche Elektronen im fluoreszierenden Material auftreten, so wäre das wohl kaum anders aufzufassen, als daß die angeregten Atome selbst in Klein-Rosse-landschen Prozessen losere Elektronen abschleudern, also $u < 1$ ist. Der Barklasche Schluß, daß es sich hier um die lichtelektrisch abgelösten *K*-Elektronen selbst handle und dem Primärstrahl die Energie nicht in den seiner Frequenz entsprechenden Quanten, sondern in größeren Mengen entzogen werde, die gleichzeitig die Fluoreszenzerregung und eine der vollen Quantenenergie entsprechende Beschleunigung des Elektrons bestreiten könnten [Mengen $h(\nu_P + \nu_S)$], ist mit anderen Erfahrungen nicht zu vereinigen. Obwohl es demnach nicht leicht scheint, aus den Barklaschen Beobachtungen schon ein sicheres Bild über die hier behandelte Frage zu gewinnen, bedeuten sie doch gewiß den Hinweis auf eine selbständige dafür bedeutsame Methode.

14. Zusammenfassung. Es wird versucht, auf die statistische Seite der Röntgenfluoreszenz einzugehen und im Anschluß an früher gegebene Vorstellungen der Gedanke entwickelt, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein erregtes Atom eine Welle aussende, von der Art seiner Erregung, insbesondere der Wellenlänge der die Fluoreszenz erregenden Primärstrahlung, nicht abhängt. Trifft diese Annahme zu, so läßt sich darauf ein Verfahren gründen, die Intensität von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen korrekt mit Hilfe von Ionisationsbeobachtungen zu vergleichen. Die Sadlerschen Beobachtungen über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz als Funktion der erregenden Wellenlänge ergeben nach Umrechnung eine befriedigende Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung.

¹⁾ Die Figur, die dies darstellt, ist in dem Bericht von P. Cermak über Röntgenstrahlen im Graetzschen Handb. d. Elektr. u. d. Magn. 3, 1020, Fig. 456 wiedergegeben.

Bemerkungen zum Diamagnetismus der Edelgaskonfigurationen.

Von Georg Joos in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Oktober 1923.)

W. Pauli jr.¹⁾ machte darauf aufmerksam, daß man aus den experimentellen Daten über den Diamagnetismus von Helium und Argon für die Summe der elektrischen Hauptmomente Werte erhält, welche gegenüber den theoretisch (gaskinetisch und modellmäßig) zu erwartenden etwa zehnmal zu groß sind. Da bei der Herleitung der Beziehung zwischen der elektrischen Momentensumme Θ und der Suszeptibilität keine besonderen Annahmen benutzt wurden, ist das Resultat überraschend, so daß Pauli zu der Annahme neigt, daß der Widerspruch durch Meßfehler verursacht sei. Diese Vermutung wird nun noch bestärkt durch die unten näher belegte Tatsache, daß die aus den Messungen von Koenigsberger²⁾ an Lösungen gewonnenen Zahlen für die den Edelgasen analog gebauten Ionen durchaus die richtige Größenordnung geben. Während bei allen bisher untersuchten Eigenschaften (Raumerfüllung, Refraktion usw.) das Edelgasatom in der Mitte zwischen dem rechts und links anschließenden Halogen- bzw. Alkaliion steht, würde, sofern die gemessenen Werte für Argon richtig sind, hier ein ernster Widerspruch gegen die bisherigen Vorstellungen über den Aufbau dieser Systeme bestehen.

Will man nun aus den an Lösungen gemessenen Werten für die Molekularsuszeptibilität die Atomsuszeptibilität der einzelnen Ionen finden, so tritt die bekannte Aufgabe³⁾ heran, den Betrag richtig zwischen Anion und Kation aufzuteilen. Die Lösung dieser Aufgabe, die natürlich nicht ohne gewisse Hilfsannahmen erfolgen kann, soll auf folgender Grundlage basiert werden, die sicher in erster Näherung gültig ist: Halogenion, Edelgasion und Alkaliion seien bei aufeinanderfolgenden Elementen mechanisch ähnliche Systeme. Da für wasserstoffähnliche Atome die Lineardimensionen zur Kernladung umgekehrt proportional sind, müssen wir unter Übertragung dieser Beziehung auf die komplizierteren Gebilde die elektrischen Hauptmomente, welche die Quadrate der Bahnradien enthalten, und damit die ihnen proportionale Atom-

¹⁾ W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **2**, 201, 1920.

²⁾ Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698, 1908; Ann. d. Phys. **6**, 506, 1901. Die für die Rechnungen benutzten Zahlen sind der 5. Auflage von Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen entnommen.

³⁾ Vgl. z. B. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **37**, 739, 1912; C. Fajans, H. Grimm und K. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 299, 1920.

suszeptibilität dem Quadrat der Kernladungszahl umgekehrt proportional setzen. Hat man nach diesem Grundsatz die Trennung an einem einzigen Alkalihalogenid durchgeführt, so erhält man durch geeignete Kombination für alle anderen Verbindungen die Einzelwerte der Ionen. Als Ausgangssubstanz ist dasjenige Alkalihalogenid das geeignetste, dessen beide Ionen sich in der Kernladungszahl relativ am wenigsten unterscheiden, also CsJ. Leider liegen für diese Substanz, ebensowenig wie für RbBr Messungen vor, so daß wir auf KCl zurückgehen müssen. Dessen Molekularsuszeptibilität beträgt $35 \cdot 10^{-6}$. Teilt man diese Zahl nach dem Quadrat der Kernladungszahlen auf, so ergeben sich für Cl^- und K^+ die Werte

$$\chi_{\text{Cl}^-} = 19,5 \cdot 10^{-6}, \quad \chi_{\text{K}^+} = 15,5 \cdot 10^{-6}.$$

Interpolation für A ergibt den Wert

$$\bar{\chi}_{\text{Ar}} = 17,5 \cdot 10^{-6},$$

während direkt gemessen wurde:

$$\chi_{\text{Ar}} = 233 \cdot 10^{-6}.$$

Die elektrische Momentensumme wird aus dem interpolierten Wert: $\Theta_{\text{Ar}} = 29,5 \cdot 10^{-26}$, eine Zahl, die gerade in den von Pauli angegebenen theoretisch zu erwartenden Bereich fällt.

Das Vertrauen in die aus den Ionen ermittelten Werte wird bestärkt, wenn man die Atomsuszeptibilitäten verschiedener Ionen vergleicht. Nach den allgemeinen Vorstellungen über den Bau der Atome ist zu erwarten:

1. Bei den Ionen aufeinanderfolgender Elemente eine Abnahme der Suszeptibilität in der Reihenfolge Halogenion (Edelgasatom), Alkaliion, Erdalkaliion.
2. Bei den Ionen homologer Elemente eine monotone Zunahme der Suszeptibilität mit wachsender Kernladungszahl.

Beide Erwartungen werden, wie unten stehende Tabelle zeigt, erfüllt. Nur Mg^{++} fällt aus der Reihe, da sein Wert größer ist als der von Na^+ . Da aber die Zahl für Mg^{++} als verhältnismäßig kleine Differenz zweier, mit einer gewissen Unsicherheit behafteter Zahlen gefunden wurde, dürfte diese Abweichung nicht reell sein.

Tabelle der Atomsuszeptibilitäten (mal 10^6).

—	F ⁻ 10,8	Cl ⁻ 19,5	Br ⁻ 38,3	J ⁻ 57,5
Li ⁺ 1,8	Na ⁺ 6,8	K ⁺ 15,5	Rb ⁺ —	Cs ⁺ —
Be ⁺⁺ —	Mg ⁺⁺ (8,6)	Ca ⁺⁺ 6,0	Sr ⁺⁺ 24,5	Ba ⁺⁺ 45,2

Bei NaF läßt sich die bei der Zerlegung von KCl angewandte Beziehung prüfen. Es beträgt nach den so gefundenen Zahlen das

Verhältnis der Suszeptibilität von Na^+ : $F = 0,64$, während das Verhältnis der Quadrate der Ordnungszahlen $0,66$ ist.

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Atomsuszeptibilität von der Ordnungszahl graphisch dargestellt. Bei den Halogenionen fällt die innerhalb der Meßfehler genau erfüllte Linearität des Verlaufs auf.

Wendet man den bei der Zerlegung von KCl angewandten Satz auf das Verhältnis der Suszeptibilität von He und Li^+ an, so erhält man

$$\chi_{\text{He}} = \frac{9}{4} \cdot 1,3 \cdot 10^{-6} = 3 \cdot 10^{-6}$$

(gegenüber $46 \cdot 10^{-6}$ beob.).

Hieraus ergibt sich für die elektrische Momentensumme die Zahl $\Theta_{\text{He}} = 5 \cdot 10^{-26}$, was wieder, im Gegensatz zu der direkten Messung, ganz in den von Pauli angegebenen Bereich fällt¹⁾.

Die so ermittelten Zahlen könnten nach dem Vorgang von Langevin sowie Heydweiller²⁾ dazu benutzt werden, die Größe der Ionen zu berechnen. Was man aber dabei erhält, ist die Summe der von allen Elektronen bestrichenen Flächen. Dividiert man diese Zahl durch die Zahl der Elektronen, so erhält man die durch-

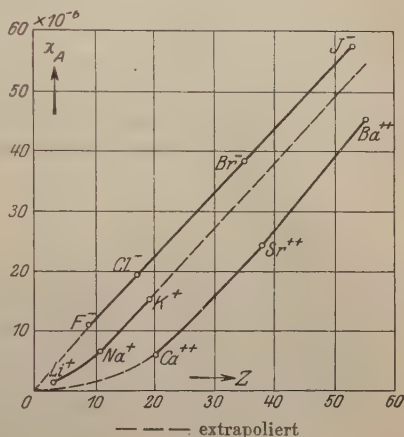


Fig. 1.

¹⁾ Die hier angenommene Zerlegung stellt eine untere Grenze dar für den Unterschied Halogenion-Alkaliion. In Wirklichkeit bewegen sich die äußersten Elektronen in ihren kernfernen Bahnteilen unter dem Einfluß effektiver Kernladungen, die sich bei Cl^- und K^+ ungefähr wie $3:5$ (statt $17:19$) verhalten. Infolgedessen wäre für diese Teile das Verhältnis der Lineardimensionen entsprechend größer zu setzen. Wegen des verhältnismäßig großen Beitrags, den diese äußeren Bahnen zum Gesamtmagnetismus liefern, sind also die Zahlen für die Halogenionen um einen gewissen konstanten Betrag zu erhöhen, die der Alkaliionen um denselben Betrag, die der Erdalkaliionen um den doppelten Betrag zu vermindern. Wenn sich dabei mindestens für Li^+ ein negativer Wert ergibt, so ist dies zwanglos durch die von K. Fajans (Naturw. 1923, S. 165) in den Kreis der Betrachtung gezogene Deformation des Wassers durch das Kation zu erklären. Da aber zum Magnetismus nicht nur die äußersten Elektronenbahnen, die allein deformiert werden, beitragen, spielt hier die Deformation nicht dieselbe große Rolle, wie bei anderen, nur von den äußersten Elektronen herrührenden Eigenschaften, z. B. der Refraktion, über die demnächst von K. Fajans und dem Verf. näheres mitgeteilt werden wird. Die für die Edelgase interpolierten Zahlen werden durch diese Modifikation nicht berührt.

²⁾ Vergl. den zusammenfassenden Bericht von K. F. Hertzfeld, Jahrb. d. Rad. 19, 256, 1923.

schnittlich von einem Elektron bestrichene Fläche. Diese Zahl ist aber, worauf Cabrera hinweist, kein geeignetes Maß für die Größe, da sie infolge der Zunahme der inneren Elektronen mit zunehmender Kernladungszahl abnehmen muß. Nur bei He, welches nach Bohr zwei gleichberechtigte Elektronen besitzt, hat eine solche Rechnung Sinn. Man erhält so aus der oben errechneten Zahl einen Bahnradius von $0,6 \text{ \AA.-E.}$ Der Vergleich mit der ersten Bohrschen Wasserstoffbahn ($r = 0,53 \text{ \AA.-E.}$) zeigt, daß die so ermittelte Zahl durchaus vernünftig ist.

Zusammenfassung: Das an den Messungen über die Suszeptibilität von Salzlösungen vorliegende Material wurde zur Berechnung der Atomsuszeptibilität von Ionen des Edelgastyps benutzt. Es ergeben sich so Werte, die im Gegensatz zu den direkten Messungen an den Edelgasen ganz den Erwartungen der Bohrschen Theorie entsprechen. Ebenso erfüllt ein Vergleich verschiedener Ionen die theoretischen Erwartungen.

München, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Oktober 1923.

Über einen neuen Elektromagneten.

Von Hans Boas und Th. Pederzani in Berlin.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1923.)

1. Die bauliche Entwicklung.

Es war die Aufgabe gestellt, einen für wissenschaftliche Untersuchungen geeigneten Starkfeld-Elektromagneten herzustellen, der bei nicht allzu großen baulichen Abmessungen und mäßigem Gewicht ein möglichst starkes Feld von mindestens 40000 Gauß in einer Flächenausdehnung von etwa 70 qmm erzeugt. Dies Feld sollte aber nicht etwa, wie dies bei vielen früheren Elektromagneten der Fall gewesen ist, für eine Dauer weniger Sekunden oder höchstens Minuten erreichbar sein, sondern es sollte dauernd aufrecht erhalten werden können. Allgemeiner ungehinderter Verwendung wegen war es notwendig, den Apparat unabhängig

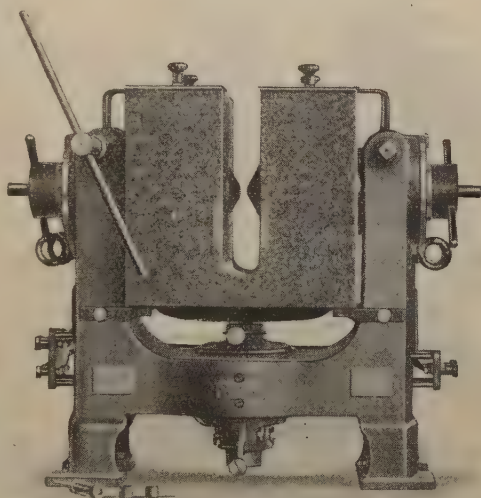


Fig. 1 a.

von der Wasserleitung zu machen. Endlich war es noch wünschenswert, den Stromverbrauch in mäßigen Grenzen zu halten.

Nachdem nun die bisher bekanntgewordenen Bauformen daraufhin von mir untersucht worden waren, ob sie den gestellten Bedingungen Genüge leisten würden, beschloß ich, eine vollkommen neue Konstruktion vorzunehmen, da mir keiner der bisher bekanntgewordenen Apparate dem verlangten Zweck in jeder Beziehung zu genügen schien.

Es sind schon erheblich größere Elektromagneten für wissenschaftliche Zwecke gebaut und es sind auch schon viel höhere Feldstärken erreicht worden. Wenn man aber fragte: welche Gewichte, welche Stromleistungen und welche sonstigen Unbequemlichkeiten

mit der Erreichung solcher Felder verknüpft waren, so kam man zu der Schlußfolgerung, daß eigentlich keiner aller der vielen bekannten Apparate der gestellten Bedingung in jeder Beziehung genügen konnte. Es wird sich empfehlen, einmal geschichtlich die Entwicklung solcher Elektromagneten zu verfolgen. Bekannt ist der alte Elektromagnet von Ruhmkorff, der insofern ein besonderes geschichtliches Interesse bietet, als die Mehrzahl aller wichtigen Untersuchungen auf einschlägigem Gebiete mit ihm gemacht worden sind. Dieser Elektromagnet besteht aus einer eisernen Grundplatte, auf der gegeneinander verstellbar zwei winkelförmige Eisenstücke angeordnet sind, die ihrerseits wieder die zylindrischen Polkerne tragen. Die Erregerspulen

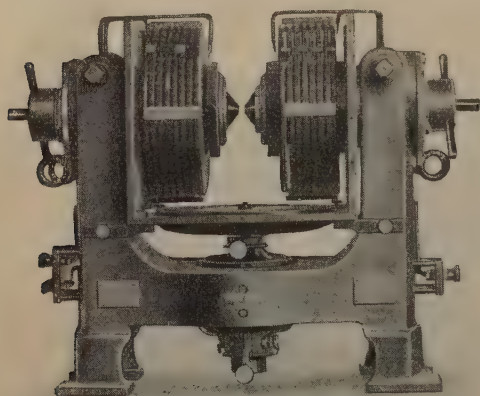


Fig. 1b.

sitzen auf den Polkernen und stehen einander infolgedessen koaxial gegenüber. Späterhin hat man diese Bauart vielfach verlassen. Man hat die Polschenkel mit den Erregerspulen einander parallel meist senkrecht stehend angeordnet und das Feld nun zwischen Polschuhen erzeugt, die auf die Schenkel aufgesetzt werden konnten. Dieser Typ ist dadurch charakteristisch, daß das Sollfeld eine zum Polfeld senkrechte Richtung besitzt. Es ist also im eigent-

lichen Sinne des Wortes ein Streufeld. Apparate solcher Bauart sind ebenfalls in wissenschaftlichen Instituten in vielfachem Gebrauch.

Während alle bis jetzt genannten Elektromagneten von rein empirischer Konstruktion gewesen sind, bei denen der Hersteller mehr oder minder ausschließlich sich von seinem konstruktiven Instinkt hatte leiten lassen, baute dann Ewing einen Apparat, bei dem offensichtlich wohl Erfahrungen verwertet wurden, die sich aus der fortgeschrittenen Theorie des Elektromagnetismus ergeben hatten. Der Apparat von Ewing schloß sich im wesentlichen der oben beschriebenen Bauform Ruhmkorffs an, nur mit dem einen Unterschiede, daß Ewing die koaxialen Feldspulen verkleinerte und das Schwergewicht der Magnetisierungsleistung einer Jochspule übertrug, deren Eisenkern gleichzeitig das Schlußjoch der rahmenförmigen Gestalt des Eisenkörpers bildete. Aber schon aus den von ihm selbst veröffentlichten Unter-

suchungen geht hervor, daß in Wirklichkeit das Schwergewicht der erhaltenen Magnetisierungsleistung den Spulen zuerkannt werden mußte, die einander koaxial gegenüberlagen, bei denen also auch das Sollfeld in der natürlichen Richtung des ursprünglichen Spulenfeldes lag.

Alsdann unternahm du Bois eine Reihe verschiedener Ausführungsformen von Elektromagneten. Zunächst baute er einen großen Vollring-Elektromagneten, bei dem der Eisenkörper die Gestalt eines Kreises hatte, der nur an der Stelle des Luftfeldes geschlitzt war. Er erreichte mit diesem Apparat außerordentlich starke Felder, und doch ist dieser Elektromagnet nur einmal ausgeführt worden. Fragt man warum, so ergibt sich als Grund die große bauliche Abmessung, eine gewisse Unbequemlichkeit in der Bedienung und nicht zuletzt eine ziemliche Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Herstellung. Du Bois sah diese Nachteile wohl selbst ein. Er verließ deswegen den Vollring und baute später Apparate derart auf, daß er die gesamte untere Hälfte des Ringes durch eine flache Eisenplatte ersetzte. Nur die obere Hälfte ließ er übrig und ordnete auf ihr die Spulen an. Es ergab dies die als Halbring-Elektromagnet bekanntgewordene und vielfach benutzte Bauform. Späterhin verließ er auch diese Bauart. Er behielt zwar den oberen Halbring bei, er ersetzte jedoch die bisher benutzten Keilspulen durch ein System von vier Spulen, von denen zwei einander parallele senkrecht stehen, während zwei weitere einander koaxial auf die Polstücke aufgesetzt sind. Von diesen Elektromagneten wurden mehrere Modelle verschiedener Größe hergestellt, und Untersuchungen an ihnen hat der Erbauer selbst mit besonderer Sorgfalt durchgeführt. Auf die dabei gewonnenen Resultate wird mein Mitarbeiter, Herr Pederzani, in dem anschließenden Teil, der seine Untersuchungen bringt, kritisch noch näher eingehen.

Ich möchte hier nur vorwegnehmen, daß sich auch aus diesen Untersuchungen zweifelsfrei die Tatsache ergibt, daß fast die ganze magnetisierende Leistung der Wirkung den beiden koaxialen Polspulen zufällt. Diese Ergebnisse, die aus früheren Untersuchungen schon gewonnen werden konnten, hätten eigentlich von du Bois bei der Entwicklung der Konstruktion berücksichtigt werden können. Allein man kann sich dabei vergegenwärtigen, daß du Bois, der so außerordentlich wertvolle Beiträge zur Theorie des magnetischen Kreises gegeben hat, wohl infolge seiner Beschäftigung die Bedeutung des Wortes „Kreis“ etwas zu wörtlich nahm und infolgedessen bis zu einem gewissen Grade befangen den freien objektiven Blick für die mit einer allzu schematischen Auffassung verbundenen Nachteile verloren hat.

Alsdann baute Pierre Weiss einen außerordentlich großen Elektromagneten, der in der bekannten Fabrik Örlikon ausgeführt wurde. Mit diesem Instrument erreichte er bei allerdings riesigen Abmessungen und unter Zuhilfenahme größerer elektrischer Leistungen sehr erhebliche Felder. Später gelang es ihm noch, die Feldstärken durch Verwendung von Ferrokobalt an Stelle von Eisen nicht unwesentlich zu erhöhen. Weiss kehrte in bezug auf die bauliche Formgebung des Eisens im wesentlichen zu der ursprünglichen Rahmenform Ruhmkorffs zurück. Ein Unterschied bestand lediglich darin, daß er den Körper fest machte und nur die Polstücke beweglich, um verschiedene Längen des Sollfeldes einstellen zu können. Die Erregerspulen ordnete er einander coaxial auf den Polstücken an. Die Spulen wurden anfänglich in ein geschlossenes Gefäß eingebaut, das mit Öl gefüllt wurde. Das Öl wurde durch eine eingelegte Rohrschlange mit Wasser gekühlt. Um der Kühlflüssigkeit eine große Oberfläche zu bieten, wurden die Spulen aus bandförmigen Leitern als Flachspulen hoch gewickelt. Weiss schreibt zwar, daß die Kühlung der so eingebauten Spulen eine ausreichende gewesen sei, allein das muß doch nicht so ganz der Fall gewesen sein, denn späterhin ersetzte er die Spulen durch eine Rohrschlange, die gleichzeitig als Stromleiter diente, so daß das Kühlwasser unmittelbar bei seinem Durchfluß den Leiter kühlte.

Auf diese Weise läßt sich natürlich die ausgiebigste Kühlung erzielen, aber man nimmt die Unbequemlichkeit dabei in Kauf, daß man erstens mit der Aufstellung des Elektromagnets an Orte gefesselt ist, an denen Wasserleitung vorhanden ist, und zweitens die noch viel größere Unannehmlichkeit der einseitigen Erdung in Kauf zu nehmen hat. Diese Unbequemlichkeit kann unter Umständen zu den übelsten Kurzschlüssen Veranlassung geben, wenn man nicht in der Lage ist, den Elektromagneten durch eine besondere Dynamomaschine speisen zu können, bei der nach Belieben der eine oder der andere Pol gefahrlos geerdet werden kann. Solche Fälle dürften aber bei der üblichen Verwendungsart selten sein. Meistens wird jeder, der den Elektromagneten benutzt, den Apparat an das vorhandene Leitungsnetz anschließen wollen. Es würde nun zu weit führen, noch ausführlicher auf die Vorteile und Nachteile aller dieser bisherigen Bauformen einzugehen. Es mag genügen, wenn ich darauf hinweise, daß bei den du Bois'schen Bauformen zu beanstanden sind: 1. die keilförmigen Erregerspulen, die schwierig zu wickeln sind und gewöhnlich wegen der sich überkreuzenden Windungen eine große Durchschlagsgefahr besitzen; 2. ist daran zu beanstanden die Form

der Pole, da deren angebliche Vorteile vollkommen verloren gehen, wenn man genötigt ist, sie in axialer Richtung zu durchbohren. Diese Durchbohrung nimmt einmal Eisen an derjenigen Stelle weg, an der es notwendig gebraucht wird und zum anderen entblößt sie einen Teil des Joches von Windungen ebenfalls an einer Stelle, auf der solche tunlichst sitzen müßten. Es ergibt sich jedenfalls, daß die Form mit rechteckigem Rahmen und einander gegenüberstehenden Polschenkeln, wie sie Ruhmkorff eingeführt hat, die bei weitem zweckmäßigste ist.

Auf Grund dieser Überlegungen legte ich nunmehr bei dem Entwurf des Elektromagnets auch diese Rahmenform zugrunde. Das konstruktive Problem, das beim Entwurf eines Elektromagnets zu lösen ist, ist das folgende:

Es wird angenommen, daß die Polschuhe eine solche Form erhalten, mit der sich ein möglichst starkes Feld beschränkter Ausdehnung erreichen läßt. Für die dafür zu wählende Form der Polschuhe liegen ausführliche theoretische Behandlungen zur Genüge vor. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich dann, daß Mittel und Wege gesucht werden müssen, den Wert der Induktion an der peripheren Grenze Polschuh-Polschenkel so hoch wie möglich zu treiben und dafür zu sorgen, daß die Streuung vor dieser Grenze von Polschenkel zu Polschenkel gleichzeitig ein Minimum wird. Beide Bedingungen werden gleichzeitig erfüllt werden, wenn einmal alle verfügbaren Amperewindungen in axialer Richtung hart an diese Grenze herangebracht werden und wenn andererseits in radialer Richtung zwischen Eisen und Kupferwindungen der Luftraum soweit als möglich verringert wird.

Der magnetische Weg des die Kraftlinien leitenden Eisenjoches muß so weit in seinem Widerstand beschränkt werden, daß die für ihn aufzuwendende Amperewindungszahl keinen ins Gewicht fallenden Teil der gesamten Amperewindungszahl ausmacht. Bei der normalen Permeabilität des Eisens wird diese Höchstgrenze bei einem Induktionswert von 14000 praktisch erreicht sein. Aus dieser Forderung ergibt sich nun zwangsläufig die Notwendigkeit, die Polkerne, die die Spulenträger bilden, nicht so, wie dies früher ausschließlich üblich war, zylindrisch zu gestalten. Man muß ihnen vielmehr die Form eines schlanken Kegels geben, um dadurch den Querschnitt allmählich zu vergrößern und den magnetischen Widerstand mit dem steigenden Abstand von der Grenzlinie Polschuh-Polkern herabzusetzen.

Wird die Konstruktion nach diesen Gesichtspunkten richtig durchgeführt, so wird die Solleistung des Elektromagnets mit dem technisch erreichbaren Mindestaufwand an Material, an Eisen und Kupfer, mit

der größten elektrischen Sicherheit und mit dem geringsten Verbrauch an elektrischer Energie zustande gebracht.

Die Abweichung dieser neuen Bauart gegenüber den älteren Ausführungen tritt hiermit klar erkennbar zutage. Eine unvermeidliche Beschränkung rein technischer Art erfährt die oben aufgestellte Bedingung in bezug auf die Anordnung der Spulen im allgemeinen natürlich durch die Freistellung eines genügenden Raumes zwischen den Spulen, der für die späteren Untersuchungen gebraucht wird, und wodurch es im allgemeinen unmöglich wird, diesen Raum bis auf die Basislänge der stumpfen Polschuhkegel, wenigstens bei ihrem engsten

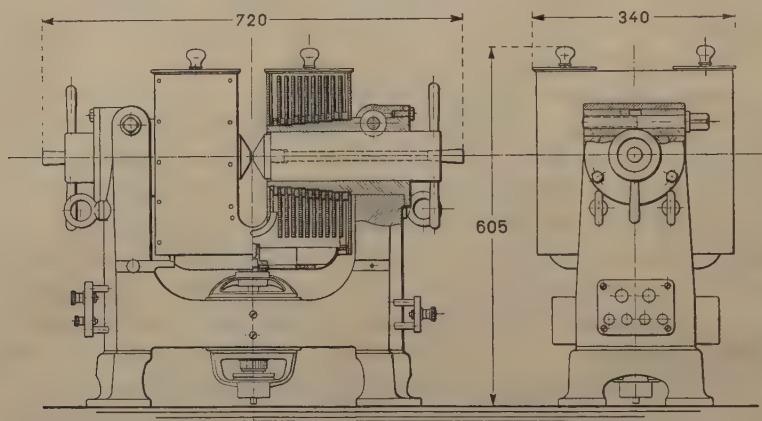


Fig. 2.

Abstand, zu verringern. Für Sonderfälle, die keinen breiten Zwischenraum notwendig machen, ließe sich selbstverständlich auch dieser Fehler noch vermeiden. Der Querschnitt des Joches wurde nun so gewählt, daß bei einem Induktionswert von 20000, gemessen an der Stirnfläche des Polkernes, ein Induktionswert von 10000 im Joch nicht überschritten wird. Alsdann wurde die umständliche Wasserkühlung ersetzt durch eine wirksame Luftkühlung, die einfach und bequem ist. In den unteren Jochbogen des Elektromagnets wurde dazu ein Motor eingebaut, der am oberen Ende seiner Welle einen Ventilator trägt. Die Erregerspulen des Magnets sind in einem Kasten eingebaut und es wird nun die Kühlluft gezwungen, die Wicklung zu umspülen. Um diese Kühlung möglichst ausgiebig zu gestalten und den Spulen eine tunlichst große Oberfläche zu geben, wurde jede Erregerspule in eine Reihe von einzelnen Flachspulen aufgeteilt, wie dies aus den beigegebenen Abbildungen und besonders aus der Schnitt-

zeichnung (Fig. 2) zu erkennen ist. Der eigentliche Polkern besteht aus einem sauber rund geschliffenen Eisenkörper, der noch einmal durchbohrt ist zur Vornahme optischer Untersuchungen in Richtung des Feldes. Die Durchbohrung kann durch einen in der Bohrung gleitend gut passenden Hilfsstab verschlossen werden. Die Polkerne selber werden mit Hilfe von Spannkloben im Hauptkörper schon bei leichtem Anziehen gut festgelegt. Eine gute Befestigung ist natürlich sehr wesentlich, da bei eng aneinanderstehenden Polstücken und kurzem Luftraum die Anziehungskräfte sehr erhebliche Werte annehmen.

Der Ventilator, der bei 110 Volt Erregerspannung am Elektromagneten für sich höchstens 300 Watt verbraucht, gibt eine derartig gute Kühlung, daß der Apparat stundenlang mit den Stromstärken betrieben werden kann, bis zu denen Messungen durchgeführt sind. Es sind mit dem Apparat also durchaus keine Rekordfelder für einige Augenblicke erreicht, sondern die angegebenen recht hohen Feldstärken lassen sich in Wirklichkeit dauernd erzielen. Der Elektromagnet kann auf jedem gewöhnlichen festen Tisch aufgestellt werden, wenn es nicht vorgezogen werden sollte, für ihn einen besonderen fahrbaren Tisch zu beschaffen. Es muß noch hervorgehoben werden, daß die Vorteile einer schlankkegeligen Gestaltung der Polstücke bereits von Weiss erkannt worden sind. Er hat schon, wenn er höchste Felder erreichen wollte, seine Polstücke am vorderen Ende nach einer schlanken Parabel abdrehen lassen. Aber er hat diesen Vorteil nicht konsequent durchgeführt, denn erst dadurch, daß man den freien Raum der Erregerspulen voll für das Eisen ausnutzt, erreicht man die Vorteile, die damit in Wirklichkeit verbunden sind. Die in dem zweiten Teil der Arbeit gebrachten Untersuchungen werden ein Zeugnis davon ablegen, was dadurch erreicht werden konnte. Würde statt dessen die alte zylindrische Form beibehalten worden sein, so würden die Feldwerte zwischen den Kegelstutzpolen erheblich kleiner ausfallen, und zwar entweder dadurch, daß in dem vom Sollfeld abgelegenen Teil der magnetische Widerstand ein erheblich höherer ist, oder aber dadurch, daß bei größer gewähltem zylindrischen Durchmesser der Streufluß in der Gegend der Kegelstutzpole größer wäre, wodurch das eingeeengte Mittelfeld schwächer ausfallen würde. Im wesentlichen kommt es ja darauf an, den Wert der Induktion an der Peripherie des Kegelstutzpoles so groß zu erhalten, als dies nur irgendwie möglich ist.

Die Bauform und Abmessungen sind aus den beigegebenen Abbildungen, in denen auch die Hauptmaße eingetragen sind, zu ersehen.

Das Gewicht beträgt 219 kg. Bei einer Spannung von 132 Volt läßt sich dauernd ein Strom von 25 Amp. aufrecht erhalten. Näheres darüber findet sich in dem messenden Teil der Veröffentlichung.

Sollten besondere optische Untersuchungen längs der Achse des Feldes eine Weiterbohrung der Pole erforderlich machen, so läßt sich diese ohne weiteres herstellen. Wegen der kegelförmigen Form der Polstutzen wird dabei nur eine verhältnismäßig geringe Abnahme des Gesamtflusses eintreten. Der Körper des Elektromagnets ist aus Dynamostahlguß ausgeführt und in seinen Abmessungen so stabil berechnet, daß selbst bei Polabständen von einem halben Millimeter wohl eine geringe Einschnürung des Luftraumes, aber kein Aneinanderschlagen der Pole eintritt. Diese Stabilität ist wichtig, damit nicht etwa empfindliche Apparate im Luftschlitz zerquetscht werden. Der Ventilator als solcher stört nicht, der Motor läuft geräuschlos, die kalte Luft wird unten angesaugt und senkrecht nach oben ausgestoßen, so daß sie den mit dem Elektromagneten Arbeitenden in keiner Weise behindert.

Die Windungsisolation der Spulen ist die denkbar günstigste. Die Spulen sind gegen den Körper durch Isolationsrohre getrennt, die auf den Eisenkörper aufbakelisiert sind. Der Leiter ist ein kupfernes Flachband von $0,5 \times 6$ mm mit Baumwolle isoliert. Bei etwa 80 Windungen je Spule liegt also in der Radialbauhöhe der Spule eine Isolation vom 80fachen zweier Bespinnstärken. Da sich auf jedem Polstutzen acht solcher Spulen befinden, so liegt zwischen der ersten und letzten Windung eine Isolation von 1280facher Baumwollstärke. Die nach diesem System gebauten Spulen haben also die vielhundertfache Durchschlagssicherheit gegenüber Spulen, die in der gewöhnlichen Weise aus Runddraht mehrlagig gewickelt sind. Infolgedessen kann der Elektromagnet bei vollem Strom gefahrlos ein- und ausgeschaltet werden, ohne Hilfsanwendung von lichtbogenziehenden Einrichtungen, und ohne daß irgend eine Durchschlagsgefahr besteht. Selbstverständlich muß man wegen der hohen Eigeninduktivität mit einem langsamen Entstehen und Verschwinden des Magnetfeldes rechnen.

2. Feldmessungen am Elektromagneten.

Zur Bestimmung der Feldstärke starker magnetischer Felder sind bisher eine ganze Reihe verschiedener Methoden angewandt worden. Alle diese Meßmethoden lassen sich zunächst in zwei Hauptgruppen zusammenfassen. Die erste umfaßt alle diejenigen, die auf theoretisch

genau festliegenden oder aus Versuchen anderer Art bekannten Größen fußen, diese Verfahren kann man also als absolute Messungen bezeichnen. In die zweite Gruppe reihen sich die relativen Methoden ein, das sind a) Vergleichsmethoden, die das unbekannte Feld durch Vergleiche mit einem irgendwie bekannten Feld ermitteln, und b) Methoden, welche zur Messung der Feldstärke physikalische Erscheinungen benutzen, die zur Bestimmung ihrer eigenen Größe ein bekanntes, also vorher nach irgend einer Methode gemessenes Feld voraussetzen.

In die letztgenannte Gruppe gehören: Bestimmung der magnetischen Feldstärke 1. aus der Widerstandsänderung des Wismuts. Hier wird zunächst die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Feldstärke bestimmt und dann rückwärts auf die zu bestimmende Feldstärke geschlossen. Die Methode liefert im übrigen nur verhältnismäßig rohe Werte; 2. aus der Steighöhe paramagnetischer Flüssigkeiten; 3. aus der elektromagnetischen Drehung des Lichts (Drehung der Polarisationssebene); 4. aus der Spaltung der Spektrallinien (Zeemaneffekt).

Alle diese Methoden gehen zurück auf ein bekanntes magnetisches Feld. Zur Bestimmung der Feldstärke erscheinen sie deshalb weniger geeignet als die übrigen. Da man gar nicht immer weiß, nach welcher Methode und mit welchen Mitteln das Feld vorher bestimmt war, so kann man sich auch kein Urteil über die Genauigkeit der Messungen bilden. Es kann deshalb nicht zweifelhaft sein, daß absolute oder Vergleichsmessungen den Vorzug verdienen, schon aus dem Grunde, weil man dabei unabhängig ist von allen früheren Meßresultaten, auf denen man aufbauen müßte, und deren Meßfehler man mit übernehmen würde. Außerdem dürfte es nicht immer leicht sein, sich genau die Voraussetzungen zu schaffen, unter denen dieser oder jener Gewährsmann seine Ergebnisse erzielt hat.

Welche andere Verfahren stehen uns nun zur Verfügung? In der Hauptsache sind es solche, die sich gründen auf die Erscheinung der elektromagnetischen Induktion. Durch eine irgendwie hervorgerufene Änderung der magnetischen Induktion wird in einer feststehenden oder beweglichen Drahtschleife eine elektromotorische Kraft erzeugt, deren Größe, meist mit einem Galvanometer, bestimmt wird. Ist nun z. B. die Windungsfläche der Drahtschleife und die Galvanometerkonstante bekannt, so ist die Feldstärke errechenbar. Wir haben hier also eine absolute Methode. Das grundsätzliche ist, daß der eine Spule durchsetzende magnetische Fluß geändert wird. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Entweder man dreht eine mit

dem Galvanometer verbundene Spule in dem zu messenden Feld, oder man zieht die Spule plötzlich aus dem Felde heraus bzw. stößt sie in das Feld hinein. Man kann auch beides kombinieren, indem man die Spule herauszieht, dreht und wieder hineinstößt. Dieser Umweg empfiehlt sich z. B. dann, wenn der Raum zu eng ist, um darin die Spule zu drehen. Eine andere Möglichkeit ist die, das ganze Feld durch Ein- bzw. Abschalten des Erregerstroms zum Entstehen bzw. Verschwinden zu bringen, oder das Feld zu kommutieren. In allen Fällen haben wir eine Flußänderung und es wird in der Meßspule eine Spannung induziert

$$e = -N \frac{d\Phi}{dt} \text{ in absoluten Einheiten,}$$

worin N die Windungszahl der Meßspule und Φ den durch sie hindurchtretenden Fluß bezeichnet. Die Meßspule wird nun mit einem Galvanometer verbunden, und zwar wählt man ein Galvanometer mit langer Schwingungsdauer (ballistisches Galvanometer), da sonst die Größe des Ausschlages abhängig ist von der Änderungsgeschwindigkeit $\frac{d\Phi}{dt}$.

Aus der Theorie des ballistischen Galvanometers ergibt sich, daß diese Abhängigkeit verschwindet unter der Voraussetzung, daß die Schwingungsdauer groß ist im Verhältnis zur Zeit des Impulses. Diese Bedingung läßt sich immer ohne weiteres erfüllen, wenn man eine Spule im Felde dreht oder aus dem Felde herauszieht, sie ist nicht ohne weiteres erfüllt, wenn man durch Ein- oder Ausschalten des Erregerstroms das ganze Feld zum Entstehen oder Verschwinden bringt. Denn da der Stromkreis voraussichtlich eine große Induktivität besitzt, steigt und fällt der Strom und damit der Fluß verhältnismäßig langsam, und die Zeit, innerhalb der der Strom bis zum vollen Wert ansteigt, kann dann in der Größenordnung von Sekunden liegen, also in derselben Größenordnung, wie die Schwingungsdauer des ballistischen Galvanometers, wenn man diesem nicht eine Schwingungsdauer geben will, die große Unbequemlichkeiten bei der Messung mit sich bringt.

Der langen Anstieg- und Abfallzeit kann man zwar durch Einschalten von Ohmschem Ballastwiderstand und durch Erhöhung der Spannung der Stromquelle abhelfen, allein man erhält dann starkes Funken am Unterbrecher. Ob also damit ein erheblicher Vorteil erreicht werden würde, mag dahingestellt bleiben.

Ist r der Widerstand des Galvanometerkreises (Galvanometerwiderstand + Vorschalt- und Parallelwiderstand + Widerstand der Versuchsspule), so ergibt sich ganz allgemein:

$$\int_{t_1}^{t_2} e dt = -N \int_{\Phi_1}^{\Phi_2} d\Phi,$$

$$r \int_{t_1}^{t_2} i dt = N(\Phi_2 - \Phi_1).$$

Das ballistische Galvanometer liefert das

$$\int_{t_1}^{t_2} i dt = C_{\text{ball}} \alpha.$$

C_{ball} = Galvanometerkonstante,

α = Galvanometerausschlag.

Daraus folgt:

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{C_{\text{ball}} \cdot \alpha \cdot r}{N}.$$

Ist das zu messende Feld nun homogen, so erhält man durch Division mit der Spulenfläche S ohne weiteres die magnetische Induktion. Ist das nicht der Fall, so liefert die Größe $\frac{\Phi}{S}$ nur den Mittelwert

$\frac{1}{S} \int_0^S \mathfrak{B} dS = \mathfrak{B}_m$, dessen Größe sich mit der Größe der Spulenfläche ändert. \mathfrak{B}_m bezieht sich also stets auf eine ganz bestimmte Spulenfläche und ist stets kleiner als der Maximalwert der Induktion. Das ist für die nachstehenden Messungen an dem Elektromagneten mit Kegelstutzpolen zu beachten, bei denen sich das Feld nicht, wie bisher vielfach angenommen, als homogen erwies.

Für Drehung einer Spule im magnetischen Feld um 180° , derart, daß zunächst $+\Phi_{\text{max}}$, dann nach dem Drehen $-\Phi_{\text{max}}$ durch die Spule hindurchtritt, erhält man also

$$2\Phi_{\text{max}} = \frac{C_{\text{ball}} \cdot \alpha \cdot r}{N}$$

und

$$\mathfrak{B}_m = \frac{C_{\text{ball}} \cdot \alpha \cdot r}{2 \cdot N \cdot S}. \quad (1)$$

Für Herausziehen der Spule dagegen, wenn außen das Feld 0 ist, die Spule also genügend weit herausgezogen wird, so daß sie auch dem Einfluß des Streufeldes entzogen ist, ergibt sich:

$$\mathfrak{B}_m = \frac{C_{\text{ball}} \cdot \alpha \cdot r}{N \cdot S}. \quad (2)$$

Der Einfluß des Erdfeldes ist bei diesen Messungen stets zu vernachlässigen. Ist außen noch ein Feld Φ_s vorhanden, so ist:

$$\Phi_1 - \Phi_s = \frac{C_{\text{ball}} \cdot \alpha \cdot r}{N}$$

und

$$\mathfrak{B}_m = \frac{C_{\text{ball}} \cdot \alpha \cdot r}{N \cdot S} - \mathfrak{B}_s. \quad (3)$$

Die Streuinduktion \mathfrak{B}_s muß hier also gesondert bestimmt werden.

In allen drei Gleichungen kommt das Produkt $N \cdot S$, die Windungsfläche der Spule vor. Die genaue Berechnung der Windungsfläche aus den Abmessungen bietet bei einlagigen Spulen genügend großen Durchmessers keine Schwierigkeit, bei mehrlagigen ist das Ergebnis bereits weniger genau. Der mögliche Fehler wird um so größer, je kleiner der Spulendurchmesser im Verhältnis zum Drahtdurchmesser ist und je größer die Lagenzahl ist. Bei unseren Messungen, besonders wenn man die Spule im Feld drehen will, müssen nun aber aus praktischen Gründen gerade sehr kleine mehrlagige Spulen verwendet werden, es sind also hier die denkbar ungünstigsten Vorbedingungen für ein genaues Resultat gegeben. Man wird sich deshalb nach einer anderen Möglichkeit umsehen, um die Windungsfläche zu bestimmen. Curie hat ein Verfahren angegeben, das im folgenden kurz angedeutet sei: Eine einlagige Spule von größerem Durchmesser, also eine Spule, deren Windungsfläche exakt bestimmbar ist, wird mit der kleineren Spule verglichen. Beide Spulen werden zusammen in ein homogenes Magnetfeld gebracht und es wird nun durch Änderung des magnetischen Flusses in beiden eine elektromotorische Kraft induziert. Sind die Windungsflächen einander gleich, so ist auch die erzeugte Spannung dieselbe. Curie macht nun die Methode dadurch außerordentlich empfindlich, daß er die beiden Spulen gegeneinander schaltet und ein Galvanometer dazwischenlegt. Gibt das Galvanometer keinen Ausschlag, so sind die beiden Windungsflächen gleich. Um diesen Fall zu erreichen, wickelt er bei der kleinen Spule so lange Windungen auf, bis er einmal einen positiven Galvanometerausschlag, beim Aufwickeln der nächsten Windung einen negativen Ausschlag erhält. So hat er den gesuchten Wert der Windungsfläche eingegrenzt. Bei z. B. 100 Windungen der kleinen Spule ist dann der Fehler schon immer kleiner als 1 Proz., man kann aber durch Ablesen der Galvanometerausschläge noch interpolieren. Die Methode gestattet zwar nicht die einfache Messung, aber doch die Herstellung einer gewünschten und bekannten Windungsfläche. Auf diese Weise hat auch Weiss die Windungsflächen

bestimmt, um die Messungen an den von ihm konstruierten großen Elektromagneten durchzuführen.

Eine zweite Schwierigkeit liegt in den ballistischen Konstanten. C_{ball} ist nämlich nicht eine Konstante des Galvanometers allein, sondern ist auch abhängig von der Dämpfung des Instruments. Die Dämpfung ist in jedem Instrument eine zweifache: Ein Teil ist von konstanter Größe, er rührt von der Luftreibung und, wenn die Galvanometer-spule auf einen Metallrahmen gewickelt ist, von den darin induzierten Strömen her; der zweite Teil hat seine Ursache darin, daß durch die Drehung der Galvanometerspule im magnetischen Feld auch in der Spule selbst eine elektromotorische Kraft induziert wird, die im Galvanometerkreis einen Strom fließen läßt, der ebenfalls die Bewegung der Spule abbremst. Die Stärke dieser Dämpfung ist also abhängig vom äußeren Widerstand im Galvanometerkreis. Da dieser nun während der Messungen geändert werden muß, um den passenden Meßbereich für das Galvanometer einzustellen, so folgt, daß sich für jeden Fall eine andere Dämpfung und also auch eine andere Galvanometerkonstante ergibt. Diese läßt sich nur berechnen, wenn zunächst die Dämpfungsverhältnisse bestimmt werden. Solche Messungen erfordern natürlich sehr viel Zeit und Mühe. Ein Ausweg läßt sich derart finden, daß man durch geeignete Kombination von Vorschalt- und Parallelwiderständen zum Galvanometer zwar den Meßbereich ändert, die Dämpfung aber konstant läßt. Dann bleibt auch C_{ball} konstant, und so ist nur eine einmalige Bestimmung der ballistischen Konstanten nötig. Jedenfalls ist ersichtlich, daß die absolute Messung des Feldes zwar durchführbar, aber außerordentlich zeitraubend ist, soweit es sich um die Messung von Feldern in schmalen Spalten, also um ein Arbeiten mit sehr kleinen Meßspulen handelt. Zudem erfordern die Dämpfungsmessungen nicht wenig experimentelle Geschicklichkeit, um genaue Resultate zu erhalten.

Es lassen sich aber die Messungen außerordentlich vereinfachen, wenn man von der absoluten Methode auf eine Vergleichsmethode übergeht. Es soll nachstehend gezeigt werden, daß es dann möglich ist, sowohl ohne ballistische Konstante, als auch ohne Spulenwindungsfläche auszukommen. Wie mir nachträglich bekannt wird, ist auch Weiss bei seinen Messungen denselben Gesichtspunkten gefolgt, allerdings mit etwas anderen Mitteln.

Eine Vergleichsmethode braucht zu allererst ein irgendwie bekanntes Feld. Weiss schafft sich dies dadurch, daß er das Feld eines zweiten Magnets nach einer absoluten Methode mißt und dann von diesem Felde ausgehend die weiteren Messungen als Vergleichs-

messungen ausführt. Das erfordert also zunächst die ganze umständliche Meßarbeit, die der absoluten Methode anhaftet, aber die Messung wird nur einmal für das Hilfsfeld gemacht und dieses für die Vergleichsmessungen konstant gehalten. Etwas anders gingen wir vor, indem wir uns zum Vergleich ein einwandfrei berechenbares Feld schufen.

Die Herstellung eines solchen Feldes erfordert zwar einen nicht geringen Kostenaufwand, weil das „Normalfeld“ dem zu untersuchenden Felde in der Größenordnung möglichst nahe kommen soll, und wenn man bedenkt, daß die Kosten vielleicht aufgewendet werden für eine einmalige Messung, so heißt es von vornherein, die Kostenfrage ganz beiseite zu lassen. Trotzdem wurde in Hinsicht auf die ungeheure Vereinfachung der Messungen dieser Weg beschritten. Das Vergleichsfeld selbst ist weiter unten beschrieben; zunächst mag gezeigt werden, auf wie außerordentlich einfache Weise die Vergleichsmessungen ausgeführt werden können.

Dreht man eine Versuchsspule einmal im Normalfeld (Index n) und einmal im unbekannten Felde, so verhält sich nach 1.:

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{B}_n} = \frac{\alpha}{\alpha_n},$$

$$\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{B}_n}{\alpha_n} \alpha = C \cdot \alpha.$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß der Kreis in beiden Fällen denselben Widerstand hat. Nun sind aber praktisch das Normalfeld und das zu messende Feld in ihrer Größe noch sehr verschieden, weil sich im Normalfeld wegen der Erwärmungsschwierigkeiten Feldstärken über 1000 Maxw/cm² nur auf sehr kurze Zeit erzeugen lassen. Die Größen der zu messenden Feldstärken betragen etwa das Vierzigfache des Normalfeldes, es ist also unmöglich, mit demselben Widerstand im Galvanometerkreis für alle Messungen auszukommen, denn die Ausschläge würden dann einmal zu klein, das andere Mal zu groß werden. Dadurch aber, daß man in demselben Feld mit derselben Spule bei verschiedenen Gesamtwiderständen im Galvanometerkreis Ausschläge α_1 und α_2 hervorruft, ergibt sich sehr einfach ein Übersetzungsverhältnis

$$\ddot{u} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

also für diesen neuen Widerstand die Gleichung

$$\mathfrak{B} = \ddot{u} C \cdot \alpha = C_1 \cdot \alpha.$$

Will man ferner mit mehreren Versuchsspulen arbeiten, so kann man sich ebenso für eine zweite Spule den C -Wert bestimmen, wenn man

beide Spulen nacheinander in demselben Feld bei demselben Widerstand dreht. Zu beachten ist aber dabei, daß das Feld homogen sein muß. So ausgerüstet mit einem Normalfeld und drei Versuchsspulen war es möglich, bei nur drei verschiedenen Vorschaltwiderständen für jede Feldstärke in der Größenordnung von 500 bis 50 000 Maxw. cm² einen Galvanometerausschlag zu erhalten, der einerseits bequem ablesbar war und andererseits Korrekturbestimmungen, Umrechnungen von Tangente auf Bogen überflüssig macht. Der Skalenabstand vom Galvanometerspiegel betrug 2,20 m, der Ausschlag wurde stets kleiner als 200 mm gehalten, der Fehler beträgt dann ohne Umrechnung auf Bogen höchstens 2,7 Prom., ist also vernachlässigbar.

Bei allen Polabständen bis zu 5,5 mm herunter wurde die Feldstärke mit Drehspulen gemessen, weil dieselben weit bequemer sind als Spulen, die aus dem Feld herausgezogen oder herausgeschwenkt werden.

Bei Polabständen unter 5,5 mm mußte dennoch eine ganz flache Zugspule (axiale Außenlänge 1 mm) gewählt werden, weil die Herstellung von Drehspulen für so kleine Abstände praktisch mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Diese Spule wurde in derselben Weise geeicht wie die Drehspulen.

Es war also zunächst ein genügend genau berechenbares homogenes Feld zu schaffen, das als Ausgangspunkt aller Messungen diente.

Die Bedingung der einfachen Berechenbarkeit erfüllt theoretisch sowohl eine auf einen Ring aufgewickelte wie eine gerade unendlich lange Spule. In beiden berechnet sich das Feld

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} = 0,4 \pi \frac{Ni}{e}.$$

Eine Ringspule ist sehr unbequem zu wickeln (vgl. die Ausführungen über Ringmagnete). Bei einer geraden Spule endlicher Länge gilt die Formel nur näherungsweise, macht man aber die Spule genügend lang, so beträgt die Abweichung (nach Kohlrausch) den Bruchteil

$$\frac{1/2 (\sqrt{r^2 + a^2} - a)}{\sqrt{r^2 + a^2}},$$

worin a den Abstand vom Spulenende und r den Spulenradius bezeichnet. Die axiale Länge der Spule betrug 39,7 cm, der Draht von 1 mm Durchmesser, 6264 Windungen in 20 Lagen war auf ein Rohr von 22 mm lichtigem Durchmesser gewickelt. In der Mitte der Spule befand sich ein kleiner Schlitz in der Breite von 3 mm zum Einführen

der Meßspulen. Die Feldstärke bei 1 Amp. Erregerstrom beträgt also:

$$\mathfrak{B} = 0,4 \pi \frac{6264 \cdot 1}{39,7} = 197 \text{ Maxw/cm}^2.$$

Die Abweichung wegen der endlichen Länge ist dann 4 Prom. Der praktisch in dieser Spule erreichbare Induktionswert betrug etwa 2000 Einheiten. Dieser Wert war jedoch nur vorübergehend erreichbar.

Die Herstellung der Spule geschah mit besonderer Sorgfalt, so daß insbesondere in der Windungszahl kein Fehler unterlaufen konnte. Durch ausreichende Isolation ist ferner ein Windungsschluß verhindert.

Es ist nun noch nachzuweisen, daß die Spule wirklich ein homogenes Feld liefert. Zu diesem Zwecke wurde die kleinste Drehspule durch den Schlitz in das Feld hineingebracht und an verschiedenen Stellen des Querschnittes gedreht, wobei der Galvanometerausschlag beobachtet wurde. Dabei ergab sich keine meßbare Ab-

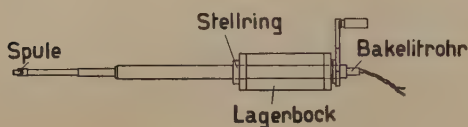


Fig. 3.

weichung.

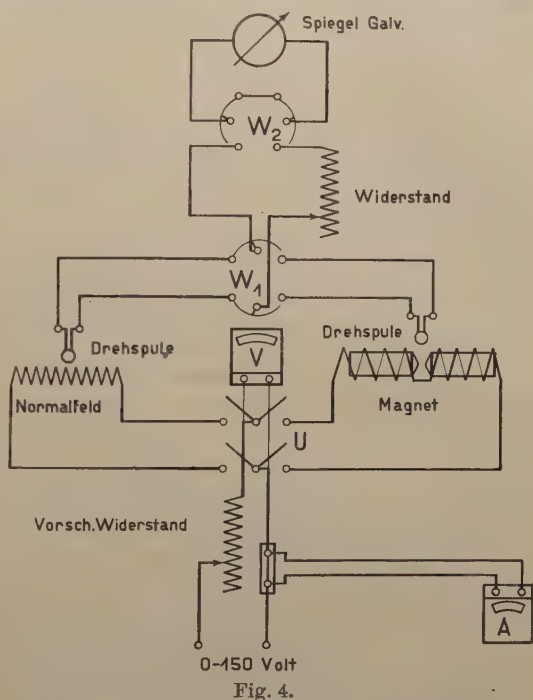
Die Spulen wurden auf kleinen, aus Bakelit gedrehten Rollen aufgewickelt und die Zuleitungen durch das als Spulenträger dienende Neusilberrohr verdreht nach außen geführt (Fig. 3). Das Rohr ist in einem kleinen Bock gelagert, zwei Anschläge begrenzen den Drehwinkel auf 180°. Das Rohr mußte innen sorgfältig isoliert werden, um auf keinen Fall irgendwie fremde Ströme in den Galvanometerkreis zu bekommen.

Die Zugspule wurde in ähnlicher Weise hergestellt. Durch Verschiebung eines Anschlages kann der Weg, um den die Spule aus der Mittellage herausgezogen werden soll, eingestellt werden. Das in der ausgezogenen Stellung der Spule noch vorhandene Streufeld wurde gesondert bestimmt, und zwar wieder mit einer Drehspule. Möglichst gleicher Durchmesser beider Spulen ist hier anzustreben wegen der Inhomogenität beider Felder, indes fallen für das Endresultat kleine Abweichungen kaum ins Gewicht, wenn das Streufeld selbst von verhältnismäßig kleiner Größe ist, die Spule also genügend weit herausgezogen wird.

Die Daten der drei Spulen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Spule	Mittlerer Durchmesser mm	Windungs- zahl etwa	Draht- durchmesser mm	Widerstand kalt Ω
Drehspule S 1	4,2	30	0,1	1,78
Drehspule S 2	7,6	50	0,1	2,5
Zugspule S 3	3,75	6	0,1	1,76

Das ballistische Galvanometer hatte einen Widerstand von 21,5 Ohm, die Schwingungsdauer betrug etwa fünf bis zehn Sekunden, je nach Dämpfung. Entgegen der üblichen Methode, mit aperiodisch gedämpftem Galvanometer zu arbeiten, wurden die Messungen mit unteraperiodisch gedämpftem Instrument ausgeführt. Es ist dann, um rasch arbeiten zu können, nur nötig, nach jeder Ablesung das Galvanometer mit einer Wippe kurz zu schließen (siehe das Schaltbild Fig. 4), damit die Schwingungen schnell abklingen. Zur Ablesung wurde ein Fernrohr benutzt. Um durch Thermostrome (Erwärmung des Normalfeldes) hervorgerufene Einflüsse auszuschalten, wurde immer



der Mittelwert aus den Ausschlägen nach rechts und links gebildet.

Die Messungen gliedern sich nun wie folgt:

1. Bei bestimmtem Gesamt Widerstand im Galvanometerkreis. Drehung von Spule 1 im Normalfeld, wobei der Strom I_n abzulesen ist (siehe Schalt-schema Fig. 4), der Ausschlag sei α_1 .

2. Desgleichen mit Spule 2, wobei Widerstand und Feldstrom auf denselben Wert eingestellt werden. Der Ausschlag sei α_2 . Daraus folgt

$$i_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}.$$

3. und 4. Dieselben Messungen wie unter 1. und 2., aber mit anderem Gesamtwiderstand. Ausschläge α_3 und α_4 . Daraus

$$\ddot{u}_2 = \frac{\alpha_1}{\alpha_3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_4}.$$

Kontrolle

$$\ddot{u}_1 = \frac{\alpha_3}{\alpha_4}.$$

Als Amperemeter wurde ein Westondrehspulinstrument benutzt. Die Messungen können auch am Magnet mit Flachpolen kontrolliert werden, da dieser ebenfalls in einem gewissen Bereich ein homogenes Feld ergibt, was in derselben Weise nachgewiesen wurde wie beim Normalfeld.

5. und 6. Wiederholung der Messungen 3. und 4. für andere Widerstände, wobei sich wieder einige Kontrollmöglichkeiten ergeben. Nach diesen Messungen ist es dann möglich, folgende Konstantentabelle aufzustellen:

Spule	Bei einem Gesamtwiderstand im Galvanometerkreis von			
	50 Ω	200 Ω	500 Ω	1500 Ω
S 1	67,7	202,5	477,0	1660
S 2	402,5	1205	2830	—
S 3	—	—	688	—

Mit diesen Zahlen ist also der Galvanometerausschlag zu multiplizieren, um die Induktion in Maxw/cm² zu erhalten. Die Zugspule

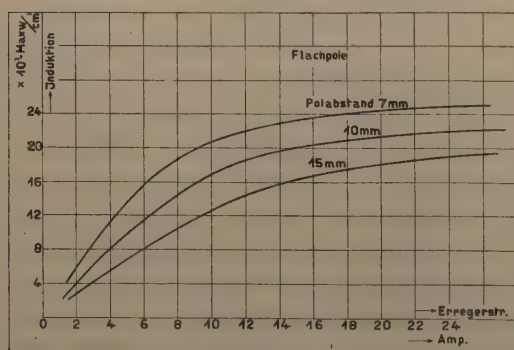


Fig. 5.

wurde nicht unmittelbar durch Vergleich mit dem Normalfeld geeicht, sondern in einem stärkeren im Magneten erzeugten Feld, das vorher mit einer Drehspule gemessen war. Nachdem diese Eicharbeit geleistet war, konnten die eigentlichen Messungen beginnen, die nunmehr keine prin-

zipielle Schwierigkeit mehr bieten. Die Resultate sind in den bestehenden Kurven dargestellt.

Die Messungen erstreckten sich auf Feststellung der Induktion

1. bei Flachpolen bei verschiedenen Abständen und verschiedenem Erregerstrom (Fig. 5). Es wurden Abstände von 7, 10 und 15 mm gewählt, bei 20 Amp. Stromstärke erhielten wir eine Feldstärke von 18, 21,4 und $25,5 \times 10^3$ Maxw/cm². Der Durchmesser der Flachpole betrug 84 mm, das erhaltene Feld erwies sich im Bereich von etwa zwei Drittel bis drei Viertel des Durchmessers als gleichförmig. Dies wurde, wie schon oben erwähnt, durch topographische Durchmessung des Feldes mit der kleinsten Drehschule festgestellt.

2. Messung der Induktion bei Kegelstutz-

polen. Die Kegelbasis war 82 mm im Durchmesser, der Kegelwinkel gegen die Achse betrug 60° und die Spitze des Kegels war bis auf einen Durchmesser von 10 mm heruntergedreht. Die von du Bois verwendeten Stirnflächen hatten 3,6 und 6 mm Durchmesser, sind also wesentlich kleiner, allerdings gibt es auch einige Werte für 12 mm Durchmesser an. Dementsprechend erscheinen die von uns erhaltenen Induktionswerte verhältnismäßig niedrig. Auf den Vergleich der

Resultate ist unten noch näher eingegangen. Die erhaltenen Meßresultate sind in den Fig. 6 und 7 als Kurven aufgezeichnet. Die beiden Darstellungen zeigen dasselbe, in der einen ist der Abstand, in der anderen die Stromstärke als Abszisse gewählt. Bei einem Polabstand von 1 mm und dem maximalen Erregerstrom von 25 Amp. erhielten wir ein

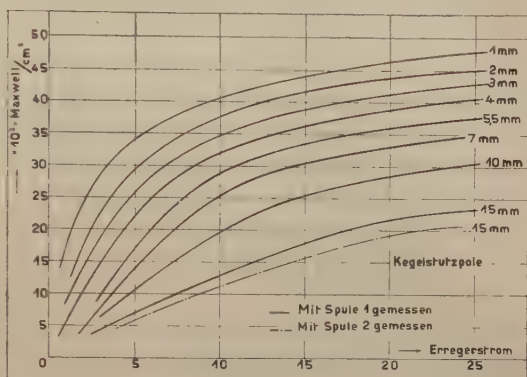


Fig. 6.

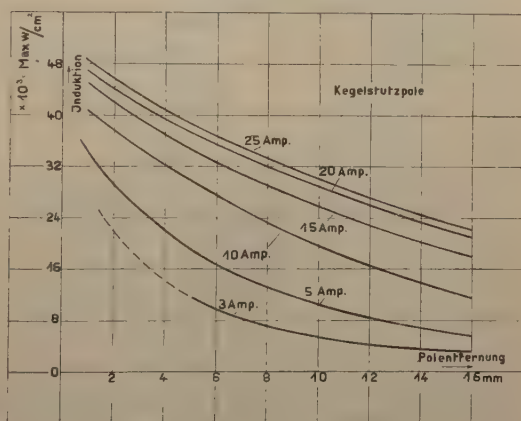


Fig. 7.

Feld von 48 000, bei einem Abstand von 0,5 mm würde es rund 50 000 betragen. Dabei sind immer Pole aus Eisen verwendet, mit Polschuhen aus Ferrokobalt würde man natürlich höhere Werte erhalten können. Bei

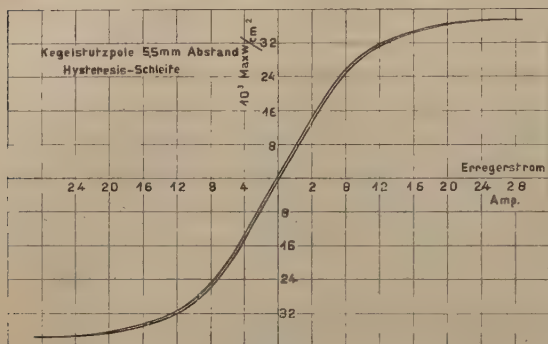


Fig. 8.

einem Abstand von 5,5 mm beträgt das Feld bei derselben Stromstärke immer noch 37 800. Bei diesen Messungen ist zu bedenken, daß das Feld nicht homogen ist. Nachgewiesen haben wir das z. B. dadurch, daß wir im Abstand von 15 mm das Feld einmal

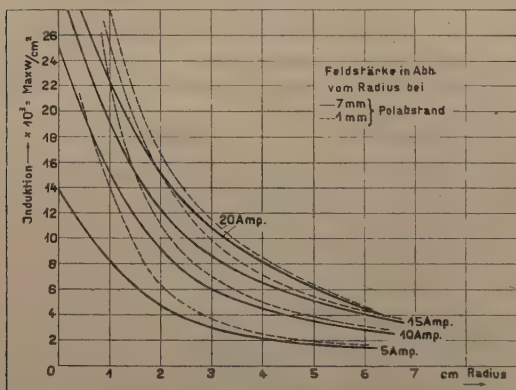


Fig. 9.

mit Spule 2 (siehe Tabelle) gemessen haben. Diese Kurve ist ebenfalls in Fig. 6 aufgezeichnet. Es ergibt sich im Mittel ein Unterschied von etwa 12 Proz., und zwar ergab die kleinere Spule den größeren Induktionswert, das Feld ist also nach der Mitte zu eingeschnürt und verdichtet. Bei nicht homogenem Feld ist also der Induktionswert eine Funktion des Spulendurchmessers, wie schon oben theoretisch nachgewiesen wurde; diese Tatsache muß man sich vor Augen halten, wenn man Meßresultate miteinander vergleichen will.

In Fig. 8 ist eine Hysteresisschleife bei Kegelstutzpulen im Abstand von 5,5 mm aufgenommen. Die vorher besprochenen Kurven sind ja keine eindeutigen Funktionen, sondern sind, je schwächer die Eisensättigung, desto mehr abhängig von dem magnetischen Zustand des Eisens vor dem Versuch. Sie wären nur dann eindeutig, wenn das Eisen vor Aufnahme jeder Kurve entmagnetisiert worden wäre; das ist jedoch schwierig und entspricht auch nicht den Bedingungen, unter denen im physikalischen Laboratorium mit dem Magneten

gearbeitet wird, und für diese Arbeiten sollen die Kurven vor allen Dingen als Hilfsmittel dienen. Um nun einen Begriff davon zu bekommen, wieweit die wirklichen Werte bei einem anderen Magnetisierungszustand von den Kurvenwerten abweichen können, ist die Hysteresisschleife aufgenommen, und zwar beginnend mit dem maximalen Strom. Für die höheren Induktionswerte wird der Unterschied zwischen den beiden Kurven sehr klein, diese sind also besonders geeignet, wenn man Messungen vergleichen will.

In Fig. 9 sind noch Messungen des außeraxialen Streufeldes vorgenommen, und zwar in Funktion des Abstandes von der Polmitte bei verschiedenen Polabständen und Stromstärken. Man ersieht daraus, daß je kleiner der Polabstand ist, desto stärker das Feld bei derselben Stromstärke in axialer Richtung abnimmt. Das Streufeld wurde mit der kleinsten Spule gemessen. Auch hier wird ein anderer Spulendurchmesser mehr oder weniger abweichende Resultate ergeben.

Bei allen Messungen wurde der Polabstand mit genauen Endmaßen eingestellt, und zwar vor Beginn jedes Versuches. Es ist wichtig, dies zu sagen, weil der Polabstand nicht ganz konstant bleibt. Infolge der nicht unerheblichen magnetischen Kräfte erleidet nämlich das ganze Gestell eine geringe Durchbiegung. Bei einer Induktion von 30 000 zwischen Flachpolen beträgt z. B. die Kraft, mit der die Pole einander anziehen, näherungsweise

$$P = \frac{B^2}{8\pi} S \text{ Dyn},$$

das ergibt für unseren Magneten die Größe von 1900 kg; dies dürfte der höchste praktisch vorkommende Wert sein.

Es liegt nun nahe, die Leistung des Elektromagnets mit derjenigen einiger seiner Vorgänger zu vergleichen. Allerdings hat bei der Konstruktion nicht die Absicht bestanden, Rekordzahlen aufzustellen, sondern es war nur beabsichtigt, ein Feld von etwa 40 000 bei nicht zu kleinen Stirnflächen der Kegelpole zu erhalten. Dementsprechend wurde auch von vornherein nicht mit derartigen Riesensmitteln gearbeitet, wie z. B. Weiss es tat. Vielleicht ist aber trotzdem ein Vergleich interessant, um zu zeigen, um wieviel besser und ökonomischer der neue Magnet arbeitet. Eine solche Gegenüberstellung ist aus verschiedenen, zum Teil schon oben erwähnten Gründen nicht einfach. Um sich ein Urteil über die verschiedenen Magnettypen zu bilden, wären für jeden Magneten etwa folgende Fragen zu beantworten:

1. Wie groß ist der höchste dauernd erreichbare Feldwert und bei welchem Durchmesser und Abstand der Pole wird er erreicht?

2. Wie groß ist die bei dieser Feldstärke aufgenommene elektrische Leistung?

3. Wie groß ist das Gewicht des Magnets?

1. gibt einen Maßstab für die Leistung, 2. für die Betriebskosten und 3. für den Herstellungspreis; das sind die drei Momente, nach denen man auch sonst eine Maschine oder einen Apparat zu beurteilen pflegt.

Wie schon bemerkt, beziehen sich die Induktionswerte, die für ältere Typen angegeben werden, meist auf Stirnflächen kleineren Durchmessers. Bei unserem Magneten können nur die Werte für 10 mm Durchmesser angegeben werden, während die Messung von du Bois und Weiss sich auf Durchmesser von 3 bis 6 mm beziehen und dementsprechend höhere Induktionswerte ergeben.

Die von Ruhmkorff und Ewing entwickelten Typen seien von diesen Betrachtungen ausgeschlossen, da sie wohl heute als veraltet gelten können. Du Bois gibt in den Ann. d. Phys. (4) 42, 965, 1913 eine Zusammenstellung seiner Halbring-Elektromagneten, aus der die nachfolgenden Daten entnommen sind. Die an dieser Stelle veröffentlichte Tabelle, welche eine Reihe von Angaben zusammenstellt, ist irreführend. Sie täuscht Leistungen vor, die in Wahrheit nicht vorhanden sind, weil sie Werte zusammenstellt, die nicht zueinander gehören. Beispielsweise wird da für das große Modell 433 ein Betriebsstrom von 27,5 Amp. angegeben. Der Widerstand der Spulen im betriebswarmen Zustande beträgt 5,1 Ohm, daraus ergibt sich eine elektrische Betriebsleistung von $i^2 \cdot r = 27,5 \times 5,1 = 3,9 \text{ kW}$. Einige Zeilen darunter wird das Maximalfeld für einen Schlitz von 6 mm Durchmesser und einen Polabstand von 1 mm angegeben zu 45 000 Einheiten. Es wird hier also der Anschein erweckt, als ob dies Feld mit der Betriebsleistung von 3,9 kW erreicht werden könnte. Dem ist aber nicht so, wie auf S. 974 zu ersehen ist, sondern das Maximalfeld wird erreicht mit einem um 50 Proz. gesteigerten Strom. Daraus folgt nun zweierlei: erstens ist das angegebene Feld nur auf die Dauer von höchstens einigen Minuten erreichbar, da anderenfalls die Magnetspulen verbrennen, und zweitens steigt die Leistung, wenn der Strom auf das 1,5fache geht, etwa auf das 2,25fache, also auf 8,8 kW an. Sie wird sogar noch etwas mehr ansteigen, da sich der Spulenwiderstand infolge weiterer Erwärmung noch erhöht. Wie hoch der dauernd erreichbare Feldwert ist, ist nicht angegeben. Mit zwei Sonderspulen wird in diesem Magneten in demselben Schlitz ein Feld

von 50 000 erreicht, bei einer aufgenommenen Leistung von 13,5 kW. Das Gewicht dieses Magnets beträgt 360 kg.

Dagegen wiegt unser Elektromagnet nur 219 kg. Der maximale, dauernd aufrecht zu erhaltende Strom ist 25 Amp., der Widerstand bei 55° Temperaturerhöhung 5,3 Ohm, die elektrische Leistung also 3,4 kW. Was wird nun von diesem Magneten erreicht? Eine Feldstärke von 48 000 bei einem Schlitz von 10 mm Durchmesser und 1 mm Polabstand, also unter wesentlich ungünstigeren Verhältnissen. Dabei ist die Erwärmung der Spulen bei Dauerbetrieb geringer wie bei der Konstruktion von du Bois. Der Magnet besitzt abweichend von allen bisherigen Konstruktionen Luftkühlung durch einen eingebauten Ventilator. Bei der maximal abzuführenden Spulenwärme von 3,4 kW verbraucht derselbe 300 Watt und die Erwärmung der Spulen geht dann nicht über 55° hinaus. Die Stromdichte der Magnetspulen beträgt dabei 8,2 Amp. pro Quadratmillimeter. Die Tatsache, daß bei dieser anormal hohen Stromdichte die Erwärmung durchaus in den Grenzen bleibt, wie der Verband deutscher Elektrotechniker sie für Maschinen vorschreibt, beweist, daß in der Wahl des Kühlsystems das Richtige getroffen ist. Der angegebene Feldwert ist dauernd erreichbar. Bei Verkleinerung des Stirnflächendurchmessers von 10 auf 6 mm wird voraussichtlich der Induktionswert auf etwa 50 000 steigen. Dann ist also in demselben Schlitz 6×1 mm dasselbe Feld mit einem Viertel der elektrischen Leistung dauernd zu erreichen, das du Bois mit 65 Proz. größerem Magnetgewicht nur unter Zuhilfenahme von Sonderpolspulen und nur auf die Dauer von wenigen Minuten erreicht. Ein weiterer praktischer Vorteil ist der, daß für den Magneten kein Wasserleitungsanschluß erforderlich ist.

Es ist jetzt noch der Vergleich zu ziehen mit den von Weiss entwickelten Apparaten. Einen derselben beschreibt er im Journ. de phys. (4) 6, 355, 1907. Der dort beschriebene Magnet ähnelt unserer Neukonstruktion schon sehr viel mehr, da auch Weiss die Rahmenform benutzt hat. Das Gewicht beträgt 1000 kg, wozu die Ölfüllung nicht unerheblich beitragen dürfte. Die Kühlung erfolgt durch in das Öl eingelegte Rohrschlangen, durch die Wasser zirkuliert. Die maximale elektrische Leistungsaufnahme beträgt 60 Amp. bei 300 Volt, das sind 18 kW. Die Polkerne haben einen Durchmesser von 150 mm.

Leider finden sich in der Arbeit keine vergleichbaren Angaben über den größten erreichbaren Induktionswert. Die eine Angabe von 46 300 Maxw./cm², bei 1,9 mm Polabstand und einem Stirnflächendurchmesser von 3,6 mm bei 52 Amp. Erregerstrom, möchten wir nicht zum Vergleich heranziehen, denn es erscheint nicht glaublich, daß bei den

riesigen Abmessungen kein höherer Induktionswert erreicht werden sollte, da unser Magnet mit demselben Polabstand bei einem Strom von 25 Amp. bereits einen einwandfrei gemessenen Wert von 45000 erreicht hat.

Über einen anderen Magneten finden sich in den C. R. 156, 1970, 1913 von Weiss einige weitere Angaben. Hier sind die Kupferleiter gleichzeitig als Kühlrohre ausgebildet, durch welche direkt das Kühlwasser läuft. Das Wasser erwärmt sich dabei um 50°, der Magnet kann einen Strom von 200 Amp. bei 110 Volt, also 22 kW aufnehmen, wobei das Feld im Schlitz von 3×1 bei Eisenpolen 52580 Einheiten beträgt. Diese zweite Angabe von Weiss bestätigt die auch sonst bekannte Tatsache, daß ein Induktionswert von mehr als 48000 bei Eisenpolschuhen nur unter Verwendung größter mechanischer und elektrischer Mittel erreicht werden kann.

Mit Poleinsätzen aus Ferrokobalt hat Weiss allerdings noch um 9 Proz. erhöhte Werte erhalten. Es ist sicher, daß unsere Konstruktion, mit demselben Hilfsmittel ausgestattet, dieselbe Zunahme der Induktion zeigen und somit mit erheblich geringerem Gewicht und weit geringerer Leitungsaufnahme ähnliche Resultate erzielen würde.

Über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen.

Von R. Gross und H. Möller in Greifswald.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1923.)

Bei natürlichen, in Hohlräumen gewachsenen Kristallen ist in vielen Fällen eine bestimmte Orientierung der einzelnen als Fasern, Blättchen oder Körner ausgebildeten Individuen zu den Wänden des Hohlraumes vorhanden. Über die Ursache dieser Beziehung der Kristalle zum Kristallisationsraum nach Lage und Form ist bis jetzt nichts Sicheres nachgewiesen. Allgemeine Untersuchungen über das Gesamtproblem werden augenblicklich durch den einen von uns angestellt. Einen Spezialfall stellt das in der Technik auftretende Problem des Wachstums von Kristallen durch Rekristallisation eines bereits geformten Metallstückes dar.

Um die bei der besonders interessierenden Drahtform auftretenden, zum Teil schwierig zu untersuchenden Verhältnisse in kristallgeometrischer Hinsicht aufzuklären, wurde das Wachstum einer niedrig schmelzenden organischen Substanz in geraden und krummen Röhren untersucht.

I. Experimenteller Teil.

a) Kristallographische Materialkonstanten. Als Substanz wurde Salol (Salizylsäurephenylester) gewählt, das eine rhombische Modifikation mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,9684:1:0,6971$ und dem Schmelzpunkt $41,75^{\circ}\text{C}$ hat. Außer der rhombischen Modifikation¹⁾ besitzt Salol noch zwei andere mit niedrigeren Schmelzpunkten, nämlich $38,8$ bzw. $28,5^{\circ}\text{C}$, von denen die erste aus der Schmelze bei 37 bis 0°C entstehen soll. Bei unseren Experimenten ist stets nur die rhombische Modifikation (Schmelzpunkt $41,75^{\circ}\text{C}$) aufgetreten.

Um das Verhältnis des Wachstums der verschiedenen Kristallflächen festzustellen, ließen wir in der Salolschmelze bei konstanter Temperatur einen kleinen Impfkristall von zu vernachlässigender Größe zu einem etwa 1 cm großen Kristall allseitig unbehindert auswachsen. Aus dem Habitus (Gestalt) des so erhaltenen Wachstumskörpers wurde das Verhältnipis der Wachstumsgeschwindigkeiten für die auftretenden Flächen durch Messung des Abstandes vom Mittelpunkt bestimmt.

¹⁾ P. Groth, Elemente der phys. und chem. Kristallographie (München und Berlin 1921), S. 181 u. 327.

Absolute Wachstumsgeschwindigkeiten ergaben sich dann durch Division mit der Wachstumszeit.

Für die in den Versuchen verwandten Temperaturen der unterkühlten Schmelze von 37,3 und 38,2° C wurden die in Tabelle 1 angegebenen mittleren Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt.

Tabelle 1. Wachstumsgeschwindigkeiten in mm/min.

Temperatur	Flächen		Kanten		
	b (100)	o (111)	(111):(111̄)	(111):(111̄)	(111):(111̄)
37,3° C	0,045 ± 0,002	0,084 ± 0,01	0,097 ± 0,01	0,098 ± 0,01	0,119 ± 0,013
38,2° C	0,036 ± 0,002	0,069 ± 0,008	0,079 ± 0,01	0,080 ± 0,01	0,098 ± 0,012

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche a (100) war in diesen Fällen bereits so groß, daß (100) nicht mehr auftrat. Der Habitus des in der Fig. 1 abgebildeten Kristalls entspricht einer Unterkühlungstemperatur von 40° C. Die in der Tabelle angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf unsere normalen Wachstumsbedingungen. Bei einzelnen Versuchen waren die Fehler beträchtlich größer. Dies lag hier teilweise an den Ungleichmäßigkeiten der Wärmeabfuhr, teilweise an einer hemmenden Wirkung, die durch kleine Gasblasen — die sich auf die Kristallflächen aufsetzten — hervorgebracht wurde.

Da im folgenden meist Kantenverschiebungsgeschwindigkeiten gemessen werden, sind auch diese, aus den Flächenwinkeln und den Flächenwachstumsgeschwindigkeiten errechnet, in Tabelle 1 angegeben.

Wenn eine Verschiebung des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen während des Wachstums eintritt, so äußert sich das dadurch, daß die Kanten nicht mehr auf einer Ebene, sondern auf einer krummen Fläche hingleiten¹⁾. Ähnlich wird die Bahn, die eine Ecke beschreibt, in eine Kurve verwandelt, wenn das Verhältnis der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Kanten sich ändert. Solche Habitusverschiedenheiten können beim Auskristallisieren im Röhrchen dadurch festgestellt werden, daß die Projektionen der aufeinanderfolgenden Ecken in der Zeichenebene nicht mehr auf einer geraden Linie liegen. (Vgl. Fig. 2 bei K.)

b) Die Apparatur. Als Hohlräume, in die der Einkristall hineinwuchs, wurden dünnwandige Glasröhrchen von verschiedener lichter Weite zu Bügeln mit verschiedenem Krümmungsradius gebogen (im Extremfall mit einem Krümmungsradius = ∞). Die Röhrchen

¹⁾ R. Gross, Zur Theorie des Wachstums- und Lösungsvorganges kristalliner Materie. Abh. säch. Ges. d. Wiss. **36**, 143, 1918.

wurden einseitig geschlossen und darauf mit Salolgeschmelze gefüllt. Nach einer erstmaligen Kristallisation bei Zimmertemperatur wurden dann die Bügel zehn Minuten auf eine Temperatur von 50°C vorgewärmt und hierauf in das bei konstanter Temperatur gehaltene Bad eingesetzt. Um die Schwierigkeit der Beobachtung, die sich aus der Lichtbrechung der zylindrischen Präparate ergab, zu beseitigen, wurde das Schmelzröhrchen in eine enge, mit Anilin gefüllte, planparallele Wanne gesteckt, die in dem Thermostaten stand.

Nachdem wir uns durch thermoelektrische Temperaturmessungen überzeugt hatten, daß die gewünschte Versuchstemperatur erreicht war, wurde die unterkühlte Schmelze am offenen Ende des Röhrchens durch Einwerfen eines Kristallfragments geimpft.

Durch die Wanne fiel linearpolarisiertes, parallelstrahliges Licht, das nach dem Passieren der Kammer durch ein zweites Nicol'sches Prisma analysiert wurde. Polarisator und Analysator wurden so gegeneinander eingestellt, daß ihre Schwingungsrichtungen senkrecht zueinander verliefen, darauf starr verbunden und im Verlaufe des Experimentes stets synchron bewegt. Es gelang auf diese Weise, die Auslöschungsschiefe des bei konstanter Temperatur wachsenden Kristalls relativ zur Achse des Röhrchens zu messen.

Die Form der Kristallfront wurde in passenden Intervallen zeichnerisch festgehalten.

c) Impfstelle. Zur Einleitung der Kristallisation wurde in das oben offene Rohr eine Kristallpartikel gebracht, die von anhaftenden Kristallsplintern gereinigt war; sie schwamm zunächst auf der Schmelze. Man konnte dann mit bloßem Auge verfolgen, daß nicht nur die Kristallpartikel selbst in die Schmelze hineinwuchs, sondern daß die ganze Flüssigkeitsoberfläche sich mit Kristallisationszentren bedeckte; diese stießen ihrerseits neue Keime aus, sobald sie eine gewisse Größe erreicht hatten. Hierdurch waren an der Oberfläche zahlreiche Keime vorhanden, die ihren zufälligen Orientierungen entsprechend zu größeren Kristallen auswuchsen. Nach einigen Millimetern feinkristallinen Wachstums bestand die Front nur noch aus einem einzigen Kristall.

d) Weiterwachsen im Röhrchen. Die Herausbildung des Einkristalls vollzieht sich ebensowohl im krummen wie im geraden Kristallisationsröhrchen. In diesem wächst er gleichmäßig unter Parallellhaltung der kristallographischen Achsen weiter. Häufig beobachtet man eine in der Mitte des Röhrchens vordringende Spitze, die von den Flächen (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ gebildet wird. Selten tritt die Ecke aus den Flächen (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ auf. Sie wird während des Wachstums meistens schnell durch die zuerst genannte

Richtung der Röhrenachse, das Kreuz gibt die Auslöschungsrichtungen an, wobei der dicke Kreuzbalken dem größeren Brechungssexponenten entspricht. Man sieht deutlich, wie mit fortlaufender Krümmung die a -Achsenspitze auf geradliniger Bahn vorrückend (also ohne Verzerrung) bei b an der Röhrenwand verschwindet. Eine Strecke weit wird jetzt die Vorderfront von der Kante gebildet, bis bei c die c -Achsenspitze aus der entgegengesetzten Röhrenwand heraustritt und nach einem Herumbiegen des Röhrchens um 90° die Rolle der a -Achsenspitze übernimmt. Bei einem weiteren Herumbiegen verschwindet die c -Achsenspitze wieder (d).

Ein durchaus anderer Vorgang vollzieht sich bei e . Dort tritt ein Kristallindividuum mit neuer Orientierung aus dem von Röhrenwand und Kristallfläche gebildeten Winkel heraus. Der zwischen a und d sich vollziehende Vorgang ist hier in umgekehrtem Sinne wiederholt.

Bei dem in Fig. 4 wiedergegebenen Versuch kommen zwei andere Wachstumstypen zum Vorschein. Die hier verwickeltere Lagenbeziehung zwischen Kristall- und Röhrenachse ist wieder durch Auslöschungsrichtungen und neben das Röhrchen gezeichnete Kristallkantenlagen markiert. Während der Kristall von der Impfstelle p bis zur Grenze S vorgedrungen ist, hatte sich in der Schmelze entfernt von dem wachsenden Kristall bei K spontan ein Keim gebildet, der ebensowohl in Richtung des Pfeiles III als in Richtung II weiterwuchs. Die kristallisierte Masse durchlief hierbei die Grenzlagen $r_1, r_2, r_3, a_2, b_2 \dots e_2$ nach der einen Seite und die Grenzen r', a_3, b_3, c_3 nach der anderen Seite. Bei S traf der aus der Richtung I kommende mit dem in der Richtung II vorgedrungenen Kristall zusammen. Es bildete sich dort eine Grenzfläche zwischen zwei unabhängig voneinander entstandenen Kristallen, eine sogenannte „Stoßstelle“.

Bei r_1, r_2, r_3, r' sind ebenfalls Kristallgrenzen ausgebildet, an denen Kristallindividuen mit veränderter Orientierung aneinanderstoßen; es besteht jedoch ein Unterschied gegenüber s , indem an den Stellen r der neue Kristall nach Art eines Keimes an der vorwachsenden Kristallfläche selbst ansetzt und durch Überwuchern des Stammkristalls diesen zum Abschluß bringt. Auffallenderweise ist trotz der aus der Auslöschungsschiefe hervorgehenden Positionsänderung ein geometrischer Zusammenhang des neu ansetzenden Kristalls mit seinem Stammkristall vorhanden: die Richtungsänderung ist verhältnismäßig gering, so daß man von einer Annäherung der gegenseitigen Lage sprechen kann, und außerdem ist die Neuorientierung an den Grenzflächen r nicht rein willkürlich, sondern stets so, daß dadurch ein

Herumbiegen der Achsen des Stammkristalls in die neue Röhrenrichtung mehr oder weniger erreicht wird. Ebenso wie die Stoßstelle ist auch diese Erscheinung dadurch charakterisiert, daß größere Kristallstücke, z. B. zwischen r_1 und r_2 oder zwischen r_2 und r_3 (Fig. 4) unter genauer Parallelhaltung der Kristallachsen weiterwachsen. Es entsteht so ein Übereinanderschichten intakt gebliebener Kristallteile in oft vorzüglich schuppenförmiger Ausbildung.

An dem Beispiel in den zwei krummen Röhren (Fig. 3 und 4) sind die drei in diesem Fall möglichen Wachstumstypen gezeichnet. Wir nennen die Wachstumsart nach Fig. 3 paralleles Wachstum, die in Fig. 4 zwischen K und S dargestellte Form schuppenförmiges Wachstum und das bei S eingetretene Ereignis in Analogie mit der Bezeichnung in der Metallographie „Stoßstelle“. Übergangstypen entstehen durch Wechsel dieser drei Formen.

e) Die Messung der Wachstumsgeschwindigkeiten im krummen und geraden Röhren. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen und infolgedessen auch die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Kanten zeigen trotz innegehaltener Parallelität Schwankungen, so daß auf ähnliche Verzerrung des im Röhren wachsenden Kristalls geschlossen werden kann, wie sie bereits bei dem im freien Schmelzraum wachsenden beobachtet sind. In den Kurven (Fig. 5) sind wegen der besonderen Einstellung des Kristalls (Vordringen der Kanten) stets Kantenverschiebungen als Ordinaten (Zeit als Abszisse) eingetragen. Es mögen zwei Kurven von den zahlreich gemessenen angegeben werden, die sich auf die vorher beschriebenen drei Wachstumstypen beziehen. Ihr Verlauf stützt die später durchgeführte Ansicht, daß es sich beim parallelen, schuppenförmigen und durch Stoßstellen unterbrochenen Wachstum im krummen und geraden Röhren prinzipiell um den gleichen Vorgang handelt. Aus Kurve I (Fig. 5) ist die Verschiebungsgeschwindigkeit des in Fig. 2 dargestellten Kristalls zu ersehen. Wie aus der dauernden Parallelität des Kristalls zu erwarten, ist die Steigung im allgemeinen regelmäßig. Die Geschwindigkeitsverminderung bei b , c gibt die Unregelmäßigkeit wieder, die sich auch in der bereits oben erwähnten Habitusänderung bemerkbar macht. Die Unregelmäßigkeit der Front bei a ist in die Kurve nicht eingegangen, was im Einklang mit der späteren Deutung ist.

Kurve II (Fig. 5) bezieht sich auf das Kristallwachstum in dem halbkreisförmigen Röhren (Fig. 3). Die Geschwindigkeit im Abschnitt 0 bis r ist der im geraden Rohr gemessenen vollkommen gleich. Bei r stellt sich in allmählichem Übergang eine geringere Geschwindigkeit ein. Die Ursache für diese Änderung ist nicht in

der in diesem Fall bei r auftretenden Stoßstelle zu suchen; dies ergibt sich schon aus der Tatsache, daß so geringe Wachstumsgeschwindigkeiten, wie sie in der Kurve nach r vorkommen, bei 37°C überhaupt nicht am Kristall auftreten. Die Herabsetzung der Geschwindigkeit scheint vielmehr im Zusammenhang zu stehen mit der mehrfach beobachteten Abscheidung sehr kleiner Gasbläschen, die sich an der vordringenden Stirnfläche anlagern. Öfter wurde bemerkt, daß, nachdem die Bläsenschicht durch Überwachsen okkludiert war, die alte Geschwindigkeit wieder zum Vorschein kam. Auch bei der Verringerung des Rohrdurchmessers bis auf 1 mm konnten wir keine Geschwindigkeitsbeeinflussung, etwa als Folge von Kapillarkräften nachweisen. Auch bei den geringen Durchmessern treten manchmal Wachstumsgeschwindigkeiten in voller Größe auf, während andererseits das häufige vollständige Stehenbleiben des wachsenden Kristalls lediglich zum Ausdruck bringt, daß eine kleinere Fläche mit größerer Wahrscheinlichkeit von den entstehenden Gasblasen abgeschlossen werden kann. Die Natur des Gases wurde nicht festgestellt, doch scheint seine Löslichkeit in der Schmelze mit sinkender Temperatur zu wachsen. Wurde ein zu Stillstand gekommenes Röhrchen aus dem Thermostatenbad genommen, so wurden die Gasblasen wieder absorbiert und das unterbrochene Wachstum fortgesetzt.

II. Die gesetzmäßigen Zusammenhänge der beobachteten Kristallisationserscheinungen.

Für die Erklärung des Auslesevorganges an der Impfstelle und für die Entstehung einzelner Individuen während des weiteren Wachstums erhalten wir einen Hinweis durch die Beobachtung, daß der gebildete Einkristall vorwiegend mit einer Richtung (der kristallographischen a -Achse) der Röhrenachse parallel liegt. Bei dem Habitus, der unseren Versuchstemperaturen entspricht, ist dies die Richtung des größten Kristalldurchmessers am frei gewachsenen Kristall.

a) Die Entstehung des Einkristalls an der Impfstelle. Die Erklärung des Auslesevorganges an der Impfstelle wird durch die Konstruktion in Fig. 6 gegeben. An der Flüssigkeitsoberfläche $F-F$ seien die Keime $K_1, K_2 \dots K_6$ als Ursprünge für wachsende Kristalle in beliebiger Lage vorhanden. In $H_1 H_2 H_3 H_4$ ist der Kristallquerschnitt $\parallel (010)$ herausgezeichnet. Die Keime werden in einer gegebenen Zeit, falls keine Behinderung vorliegt (also virtuell), bis zur Größe $H_1 H_2 H_3 H_4$ auswachsen. Wie sie sich in den Raum teilen, bleibt dahingestellt. Uns interessiert nur die Front $a_1 a_2 a_3 a_4$. Diese Grenze gehört drei verschiedenen Kristallindividuen an, die geraden

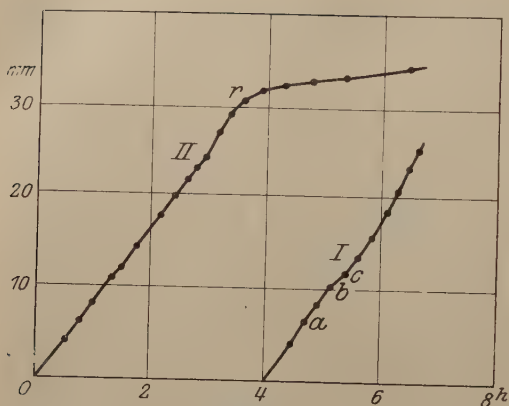


Fig. 5

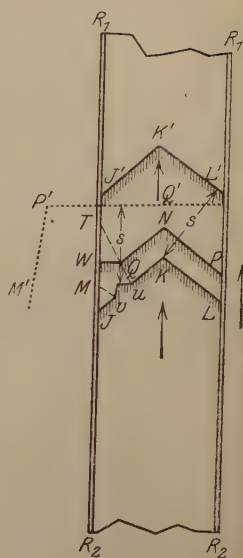


Fig. 7.

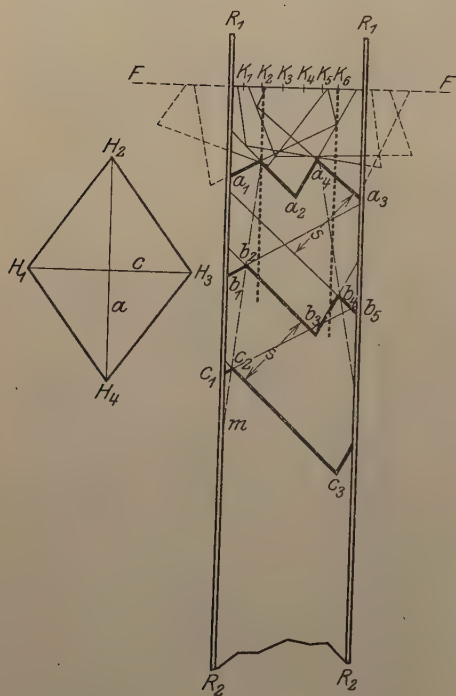


Fig. 6.

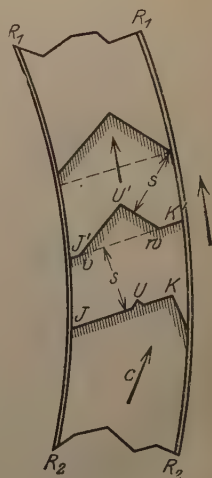


Fig. 8.

Stücke rechts und links von a_2 einem Mittelkristall, die Stücke a_1 und a_4 einem links und einem rechts flankierenden. In der Einsenkung zwischen a_1 und a_2 liegt ein sehr kleines Stückchen eines weiteren Kristalls, das jedoch bald verschwindet und deshalb nicht beachtet sein soll. In einem späteren Stadium werden sich alle bei a_1 bis a_3 vorhandenen Flächen um eine Strecke s vorgeschoben haben. Führt man die Konstruktion durch, so sieht man den Mittelkristall bei b_3 an Raum gewinnen, wogegen die seitlichen Kristalle bei b_1 und b_5 an Ausdehnung verloren haben. Es wird nun die Phase c_1, c_2, c_3 gegen b_1, b_5 nochmals um s verschoben. Der links flankierende Kristall ist nur noch im Stückchen c_1, c_2 , der rechts flankierende überhaupt nicht mehr erhalten. Aber auch der linke Kristall wird sich nur noch kurze Zeit an der Bildung der Oberfläche beteiligen. Zieht man die Gerade $b_2 c_2$, die zugleich die Gebietsabgrenzungen zwischen dem linken und dem mittleren Kristall veranschaulicht, so ergibt sich, daß der linke Kristall bei m verschwinden muß, und der Mittelkristall den ganzen Röhrenquerschnitt erfüllen wird. Es ist also möglich, mit Hilfe eines rein geometrischen Selektionsvorganges, gestützt auf die Konstanz der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen, die Entstehung des Einkristalls aus dem wirren Haufwerk zu erklären. Ersichtlich ist die Auslese um so früher wirksam, je geringeren Durchmesser das Röhrchen besitzt. Würden wir den Durchmesser unseres Röhrchens auf $K_2 \dots K_5$ verkleinern, so wäre schon bei b_1 bis b_5 nur der Mittelkristall vorhanden.

Diese letzte geometrische Folgerung stimmt mit den Beobachtungen überein: Man muß bis zur Einkristallbildung tatsächlich um so größere Strecken kristallisieren lassen, je größer der Durchmesser des Röhrchens ist.

b) Die Fortführung des Einkristalls im geraden Rohr. Gegenüber der Häufigkeit spontan gebildeter neuer Keime an der Impfstelle bedarf die große Seltenheit der Keimbildung vor der wachsenden Kristallfläche einer besonderen Erklärung. Führt man die geometrische Konstruktion durch, so sieht man, daß das gleiche Prinzip keimvernichtend wirkt, das an der Impfstelle die Auslese bedingte.

In Fig. 7 ist $R_1 R_2$ ein gerades Rohr, in dem ein Kristall in der Richtung des Pfeiles bis JKL vorgewachsen ist, wobei die a -Achse wieder mit der Röhrenachse übereinstimmt. In UV möge sich nun ein Keim angelagert haben. Es verschieben sich sowohl die Flächen des Stammkristalls wie diejenigen des Keims in gleicher Zeit um eine gewisse Strecke, und man erhält dann eine neue Front $WQNP$, in

der der neu ausgebildete Kristall das Stückchen WQ einnimmt. Läßt man jede Kristallfläche um die Strecke s vorrücken, dann nimmt die Front des neu ausgewachsenen Kristalls die virtuelle Lage $M'P'Q'$ ein, während der Stammkristall bis $J'K'L'$ vorgedrungen ist. Jetzt ist ein Kristallstück mit der Orientierung des Keimes UV nicht mehr an der Oberflächenbildung beteiligt. Das von ihm ausgegangene Kristallindividuum ist in dem Raumstück $MVUT$ in den Stammkristall eingebettet. Ein Kristall, der im geraden Röhrchen wächst und die optimale Lage besitzt, sorgt also selbst dafür, daß fehlorientierte

durch Keimanlagerung entstehende Individuen weder bestehen bleiben noch um sich greifen. Daß sie gelegentlich vorkommen, sieht man an spontan auftretenden Änderungen des Frontverlaufes nach Art der Linie $WQNP$ in Fig. 7. Von den beobachteten Fällen wäre als Beispiel hierzu die Stelle a in Fig. 2 zu nennen.



Fig. 9.

c) Die Erklärung des Schuppenbaues im krummen Rohr. Beim krummen Röhrchen gewinnen die im geraden Rohr gelegentlich sichtbaren Keime, die vorwiegend in dem Winkel zwischen Kristall und Glaswand liegen, für die Ausbildung des Kristalls an Bedeutung. Mehr oder weniger häufig entstehen statt des einheitlichen Kristalls neue Individuen, deren Orientierung um einen kleinen Winkelbetrag so verändert ist, daß sprunghaft aber gleichsinnig eine Anpassung

der ausgezeichneten Wachstumsrichtung an die fortlaufend geänderte Lage der Röhrchenachse erzielt wird.

Die konstruktive Erklärung ist aus Fig. 8 zu ersehen. Bei K ist ein Kristall in das kreisgebogene Röhrchen hineingewachsen. Wegen der Biegung des Röhrchens trifft die Rohrachse nicht mehr mit der a -Achse des Kristalls (Richtung des Pfeiles) zusammen. Bei U ist ein sehr kleiner Keim auf der Fläche des Stammkristalls angenommen, der gleichen Habitus besitzt wie der Stammkristall, dem aber eine für die Weiterentwicklung günstigere Lage der a -Achse zukommt. Das heißt, die a -Achse stimmt mit der Röhrchenachse überein. Sowohl der Stammkristall wie der Keim wachsen nun in normaler Weise, und zwar sollen sich die beiden kristallographisch identischen Flächen jeweils um die Strecke s verschieben. JK gelangt dann nach $J'K'$, die Flächen des Keimes U verschieben sich nach UVW . Der aus dem Keime U hervorgegangene Kristall hat den von K aus gewachsenen

schon weitgehend verdrängt. Läßt man sämtliche Flächen nochmals um die Strecke s vorrücken, dann ist der ehemalige Kristall K vollständig aus der Grenzfläche verschwunden, und die Flächen des Kristallkeims U haben seine Funktionen übernommen. Die Orientierung des neuen Kristalls stimmt mit der im Experiment beobachteten überein, und bei Wiederholung der Konstruktion erhält man einen Schuppenbau in der Art des experimentell festgestellten. (Vgl. $r_1 r_2 r'$ in Fig. 4.) Ungünstig orientierte Keime würden von dem günstiger orientierten wieder aufgezehrt werden. Die schwach geänderte Richtung des Stammkristalls wirkt in den meisten Fällen noch als bevorzugte Lage.

d) Das Kristallwachstum ohne Lagenbeziehung. In Fig. 4 sehen wir einen Keim bei K in zufälliger Lage neu entstehen, der sich beiderseitig im Röhrchen verschiebt, während sich an der Impfstelle PP ein Kristall durch Selektion in günstigster Lage herausgebildet hat. Wenn die Keimhäufigkeit an der Fläche des neuen Kristalls hinreicht, so wird auch hier eine Schuppenbildung wie unter c) beschrieben einsetzen, und es wird während des Wachstums bis zur Stoßstelle die gleiche Orientierung zur Rohrachse erreicht. In Fig. 4 sehen wir durch zwangsläufige Einstellung weitgehende Parallelität des von K ausgehenden mit dem von der Impfstelle PP herkommenden Kristall an der Stelle des Zusammentreffens bei S erreicht.

Ist die nötige Keimzahl nicht vorhanden oder die Strecke bis zum Zusammenstoß zu einer Einstellung durch Schuppenbildung nicht groß genug, so treffen Kristallstücke mit zufälliger Orientierung aufeinander, und das fertig kristallisierte Röhrchen zeigt Stellen mit regellosen Richtungsprüngen der Kristallachsen.

e) Mutmaßliche Ursachen der beobachteten Keimbildung. Die beim Impfen mit einem einzelnen, von anhaftenden Splintern gereinigten Kristallindividuum entstehenden zahlreichen Kristallisationszentren sind offenbar durch Zersplintern des rasch wachsenden Impfkristalls gebildet. Für die Keimbildung vor der wachsenden Fläche dürfte eine ähnliche Partikelabtrennung durch Reibung und Stauung an der Wandfläche vorliegen. Hierfür ist ein Hinweis in dem von N. Gross¹⁾ mitgeteilten experimentellen Befund gegeben. In einem geschlossenen Röhrchen $R_1 R_1$ (Fig. 9) wurde Salolschmelze bei konstanter Unterkühlungstemperatur exponiert. Bereits für die an dem Fußpunkt des Kristalls (K) hervorkeimenden Kriställchen gewinnt

¹⁾ N. Gross, Die Keimzahl als Funktion von Volumen, Zeit und Unterkühlung von Schmelzen. Vortrag Naturf. u. Ärzte 1922.

man die Vorstellung, daß es sich um vergrößerte Fragmente handelt, die an der kleinen Anwachsstelle von dem Hauptkristall abgesplittert sind. Diese Anschauung wird gestützt durch den im Röhrchen R_2R_2 dargestellten weiteren Verlauf. Der Kristall K wächst mit glatter Spitze bis zum Auftreffen auf die Röhrenwand. Hier bilden sich schon bei der ersten Berührung mit dem Glase neue Kristallisationszentren, die als rasch auswachsende Kristallindividuen nach allen Seiten wegschwimmen. In analoger Weise dürfte an der Berührungsstelle Salokristall-Glaswand in unseren Röhrchen für die nötige Zahl von Kristallkeimen gesorgt sein. In der Tat sieht man beim Röhrchenexperiment die anders orientierten Kristalle stets aus den Winkeln zwischen Stammkristall und Glaswand hervorkommen.

Die Häufigkeit der Schuppenbildung und die mehr oder minder sprunghafte Einstellung ist mit der Zahl der pro Längeneinheit überhaupt auftretenden Kristallsplitter verknüpft. Bei sehr raschem Wachstum (starke Unterkühlung) mag die Zersplitterung besonders stark sein. Außerdem würden wieder in Analogie mit bekannten Versuchen¹⁾ bei steigender Unterkühlung immer kleinere Partikel merkliche Wahrscheinlichkeit des Anwachsens erreichen, so daß auch hierdurch die Zahl der existenzfähigen Keime vergrößert wird. Die für die eigentliche Stoßstelle anzunehmende Keimbildung ist ebenfalls von der Unterkühlung und von der Vorgeschichte der Schmelze abhängig.

Außer dem physikalischen Zustand der Schmelze und dem durch weitere Untersuchungen noch zu klärenden Vorgang der Keimbildung am wachsenden Kristall ist Form und Größe des Röhrchens von Einfluß. Ohne daß eine mathematische Formulierung versucht werden soll, läßt sich auf das Experiment gestützt sagen, daß die Häufigkeit der Orientierungsänderung durch die unter c) betrachtete Selektion mit wachsendem Querschnitt und mit abnehmendem Krümmungsradius des Röhrchens steigt. Die Berücksichtigung dieser Faktoren beim Experiment ermöglicht die willkürliche Erzeugung eines Wachstumstyps.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergaben sich folgende Tatsachen für Kristallwachstum in röhrchenförmigen Hohlräumen.

1. Bei Anwesenheit genügend vieler Keime wird durch Auslese nach mehr oder weniger langen Wachstumsstrecken allein der Kristall

¹⁾ N. Gross, a. a. O. C. Schaum, Zur Kenntnis der Aggregatzustandsänderung und des Polymorphismus, ZS. f. anorg. Chem. **120**, Heft 3, 1922. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 148. G. Kornfeld, Wien. Ber. **125** [2b], 375, 1916.

weiterwachsen, dessen günstigste Wachstumsrichtung mit der Röhrenachse zusammenfällt.

2. Beim weiteren Wachstum im geraden Röhrechen behalten die Kristallachsen meist dauernd parallele Lagen, vereinzelt ist eine Ablösung der Hauptwachstumsrichtung durch die nächst günstigste beobachtet.

3. Beim Wachstum im krummen Röhrechen sind drei verschiedene Typen möglich. Entweder die Kristallachsen bleiben beim Weiterwachsen parallel wie unter 2, oder es treten sprunghafte Lagenveränderungen auf. Die Lagenveränderungen, die beim zusammenhängenden Wachstum auftreten, bewirken eine Anpassung der Hauptwachstumsrichtung an die Röhrenachse (Schuppenbau). Ferner ist ein Wachstum unabhängig von dem durch Impfung entstandenen Kristall möglich (Stoßstellenbildung).

4. Die Einflüsse der Unterkühlungsgröße, der Röhrendimensionen und -krümmung und der vorhandenen Keimzahl auf Bevorzugung von einem der drei Typen werden nachgewiesen.

5. Als mutmaßliche Ursache für die Keimbildung an der Impfstelle und vor der wachsenden Kristallfläche wird eine mechanische Zersplitterung des vorhandenen Kristalls gefunden.

Greifswald, Mineralogisch-Petrograph. Institut der Universität,
15. September 1923.

Die Entmagnetisierungsfaktoren kreiszyklindrischer Stäbe.

Von **Joseph Würschmidt** in Essen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1923.)

In meiner Arbeit über magnetische Anfangspermeabilität usw.¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß man bei weichen Eisensorten den mittleren Entmagnetisierungsfaktor eines kreiszyklindrischen Stabes dadurch bestimmen kann, daß man den Stab während des Magnetisierens oder bei stufenweisem Magnetisieren jeweils nach jeder Stufe erschüttert. Bei zunehmendem äußeren Feld \mathfrak{H}' herrscht dann in dem untersuchten Intervall, d. h. bei kleinen Feldstärken stets das innere Feld $\mathfrak{H} = 0$, ebenso wie bei der von W. Steinhaus und E. Gumlich²⁾ erhaltenen „idealen Magnetisierungskurve“, bei der in der Nähe des Koordinatenanfangspunktes die Suszeptibilität den Wert Unendlich besitzt.

Bei dem ersten Beispiel meiner Arbeit (a. a. O., S. 143) ergibt sich aus $\frac{N_1}{4\pi} = 0,00170$ für den Entmagnetisierungsfaktor N_1 der Wert 0,0213. Zum Vergleich war der Wert herangezogen worden, der sich für das bei der Probe vorliegende Dimensionsverhältnis durch Interpolation aus den Werten von R. Mann³⁾ ergibt, nämlich $N_2 = 0,0218$; in Anbetracht der Tatsache, daß die Entmagnetisierungsfaktoren von zylindrischen Stäben nur einigermaßen genau bekannt sind, und daß bei den Mannschen Zahlen Abweichungen bis zu 8 Proz. auftreten, war auf die gute Übereinstimmung der beiden Werte hingewiesen worden.

Bei meinem zweiten Beispiel (4proz. Siliciumstahl) ergab sich eine größere Differenz, indem sich für N_1 aus meinen Beobachtungen 0,0194 berechnet, während sich nach Mann der Wert $N_2 = 0,0226$ ergibt; deshalb wurde die Vermutung ausgesprochen, daß etwa doch das Material des untersuchten Stabes auf die Größe des E.-F. von Einfluß zu sein scheine, während man bisher angenommen hatte, daß die N nur von der Gestalt des magnetisierten Körpers und von der Magnetisierungsintensität, letzteres bei größeren Magnetisierungen, abhängig seien.

¹⁾ J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **12**, 128—164, 1922.

²⁾ W. Steinhaus und E. Gumlich, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 369—384, 1915.

³⁾ E. Gumlich, Leitfaden der magnet. Messungen. Braunschweig 1918.

Da demnach diese Frage noch nicht hinreichend geklärt erschien, so war davon abgesehen worden, die zur Berechnung der Anfangspermeabilitäten nötigen E.-F. nach der angegebenen Methode einzeln zu bestimmen, und waren für die Tabelle 38 die Mannschen Werte des E.-F. zugrunde gelegt worden. Auf die Tatsache, daß ein fehlerhafter Wert von N den Wert der Anfangspermeabilität stark beeinflusst, habe ich auf Seite 163 eigens hingewiesen; gleichzeitig wurde gezeigt, daß die prozentuelle Abweichung der μ bei großen Anfangspermeabilitäten bedeutend größer als die prozentuelle Abweichung der N sich ergibt.

Erst nach Abschluß meiner Arbeit wurden mir die Arbeiten von C. Benedicks¹⁾ und H. du Bois²⁾ zugänglich, die sich mit dem E.-F. kreiszylindrischer Stäbe bei der magnetometrischen und ballistischen Messung beschäftigt hatten, ferner machte mich Herr Gumlich brieflich darauf aufmerksam, daß die nach der ballistischen Methode bestimmten E.-F. erheblich kleiner sind als die nach der magnetometrischen gemessenen, daß demzufolge die Anfangspermeabilitäten einiger auch von ihm untersuchter Nickelstähle gleichfalls erheblich kleiner sein müssen, und stellte eingehendere Untersuchungen über die Frage der E.-F. in Aussicht. Unterdessen wurde dieses Ergebnis durch P. Dejean³⁾ bestätigt, der nachweist⁴⁾, daß die ballistisch gefundenen Werte von N für das gleiche Dimensionsverhältnis erheblich kleiner sind als die nach der magnetometrischen Methode gewonnenen von Mann, du Bois u. a., für Werte der Magnetisierungsintensität \mathfrak{J} zwischen 300 und 800 sind sie merklich konstant; für niedrigere Werte von \mathfrak{J} treten Abweichungen auf, die wohl auf Ungenauigkeiten der Messung zurückzuführen sein dürfen.

Endlich wies mich Herr E. Braun, Dortmund, auf die Arbeiten von C. L. B. Shuddemagen⁵⁾ hin, in denen gleichfalls Bestimmungen von N nach der ballistischen Methode durchgeführt und vor allem eine Abhängigkeit nicht nur vom Dimensionsverhältnis, sondern auch vom Durchmesser selbst festgestellt wird, derart, daß bei gegebenem Dimensionsverhältnis N mit abnehmendem Durchmesser größer wird.

Die Fortführung meiner Untersuchungen über Anfangspermeabilitäten führte nun naturgemäß dazu, die oben angegebene Methode

¹⁾ C. Benedicks, Ann. d. Phys. **6**, 726, 1901.

²⁾ H. du Bois, Ann. d. Phys. **7**, 942, 1902.

³⁾ P. Dejean, ebenda (9) **18**, 171—259, 1922.

⁴⁾ E. Gumlich, Phys. Ber. **4**, 472, 1913. (Die Arbeit von Dejean ist mir zurzeit nicht zugänglich.)

⁵⁾ C. L. B. Shuddemagen, Proc. Amer. Acad. **43**, 185 1907; Phys. Rev. **31**, 165, 1910; Contr. Jefferson Lab. **8**, Nr. 2, 1911.

der Bestimmungen des E.-F. eingehender auszuprobieren und auf Stäbe verschiedener Dimensionsverhältnisse anzuwenden, sowie die Messungsergebnisse mit den eben erwähnten, nach anderen Methoden durchgeführten, zu vergleichen.

1. Diskussion der früheren Versuche.

Da die „ideale Magnetisierungskurve“ in ihrem anfänglichen Verlauf mit der \mathfrak{Z} - bzw. \mathfrak{B} -Achse zusammenfällt und erst für beträchtliche Werte der Magnetisierung bzw. Induktion nach rechts umbiegt, so ist zu erwarten, daß die durch Erschüttern gewonnene, ungescherte Magnetisierungskurve in ihrem anfänglichen Verlauf eine je nach der Größe von N mehr oder weniger gegen die \mathfrak{Z} - oder \mathfrak{B} -Achse geneigte Gerade ist, und erst für größere Werte der Magnetisierung bzw. Induktion konkav gegen die \mathfrak{H}' -Achse verläuft.

Ferner ist zu beachten, daß die durch Erschüttern gewonnenen Induktionswerte in allen Fällen, in denen es sich nicht um ganz weiches Material handelt, noch nicht die erreichbaren Höchstwerte sind, daß also die sich hieraus berechnenden Werte für N tatsächlich obere Grenzen für die E.-F. darstellen. In den Fällen also, in welchen beim Zurückmagnetisieren samt Erschüttern merklich höhere Werte erreicht werden als bei dem Anfangsprozeß, liefert die Methode Werte von N , die nur so viel aussagen, daß das wahre N kleiner sein muß.

Da nun der Fall der verschiedenen Werte bei dem in Tabelle 7 untersuchten Weicheisen vorliegt — für $i = 40,8$ war β aufwärts 123,8, abwärts 136,7 —, so ist der wahre E.-F. in diesem Falle mit Sicherheit kleiner als der sich ergebende Wert 0,0214.

Im Gegensatz hierzu hatte sich bei dem Siliciumstahl (S. 144) beim Zurückgehen ein nur um 2 Proz. größerer Wert als beim Aufwärtsgehen ergeben; deshalb ist zu erwarten, daß der sich ergebende Wert von N nur wenig größer ist als der wahre E.-F. (Es ergibt sich wie oben erwähnt aus $\operatorname{ctg} \alpha' = 0,00154$ $N = 0,0193$, während N nach Mann 0,0226 ist.)

Bei dem letzten Beispiel endlich (S. 163) war wieder eine stärkere Verschiedenheit der Werte beim Aufwärts- und Abwärtsgehen festzustellen; deshalb steht auch hier nur so viel fest, daß N kleiner als 0,0210 ist¹⁾.

Es ergab sich somit die Aufgabe, erstens zur Bestimmung des E.-F. nach der beschriebenen Methode möglichst weiches Material zu

¹⁾ S. 163 steht fälschlich stets N an Stelle von $\frac{N}{4\pi}$.

verwenden, zweitens den Verlauf der durch Erschüttern gewonnenen Magnetisierungskurve im einzelnen zu untersuchen.

2. Neue Versuche zur Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors.

1. Bei der Aufnahme der idealen Magnetisierungskurve wurden der Probe nicht wie früher eine gewisse Anzahl von Erschütterungen erteilt (10 Hammerschläge), und dann die Induktion gemessen, sondern es wurde nach je 40 Hammerschlägen die Induktionsmessung wiederholt, bis die Induktionen nicht mehr wuchsen, sondern innerhalb der Versuchsgenauigkeit um einen Mittelwert schwankten.

Nun ist einleuchtend, daß die Genauigkeit keine sehr große sein wird, wenn man zur Bestimmung von N nur kleine Induktions- und Feldstärkenwerte verwendet, andererseits war fraglich, bis zu welchen Induktionen die ideale Kurve noch angenähert geradlinig bzw. die gescherte Kurve angenähert vertikal verläuft. Wir geben als Beispiel die an einem 30proz. Nickelstahl ($l = 27,48$, $d = 0,598$) ausgeführte Versuchsreihe. In Tabelle 1 sind unter i die Stromstärken der Magnetisierungsspule in Milliamp., unter β die Galvanometerausschläge (bei den größeren Werten Galvanometernebenschluß, daher der Faktor $f = 3,47$), ferner unter \mathfrak{H}' die äußeren Feldstärken, unter \mathfrak{B} die Induktionen und unter \mathfrak{H} die inneren Feldstärken angegeben.

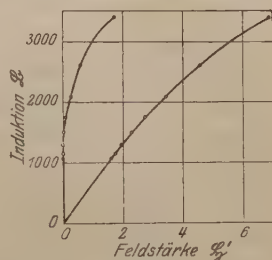


Fig. 1.

Tabelle 1.

i	β	\mathfrak{H}'	\mathfrak{B}	\mathfrak{H}
98,0	339,6	1,63	1080	0
105,5	365,0	1,75	1160	0
119,6	413,3	1,99	1310	0
138,0	474,2	2,29	1500	0,02
165,6	159,3 f	2,75	1750	0,10
207	189,0 f	3,44	2080	0,29
276	239,3 f	4,59	2630	0,61
414	310,3 f	6,88	3410	1,71

Aus Tabelle 1 und Fig. 1, in der die ungescherte und gescherte Magnetisierungskurve gezeichnet sind, ist ersichtlich, daß die letztere bis zu einer Induktion von etwa 1500 vertikal verläuft. Bei Stählen anderer Zusammensetzung wurde dieses Ergebnis der Größenordnung

nach bestätigt; deshalb kann zur Bestimmung des E.-F. unbedenklich ein Induktionswert benutzt werden, der einer Feldstärke \mathfrak{H}' von der Größenordnung 2 Gauß entspricht.

Zu untersuchen war ferner, in welcher Weise eine ursprünglich vorhandene positive Remanenz, d. h. ein ursprüngliches negatives inneres Feld bei der äußeren Feldstärke Null, sich bezüglich des Verlaufes der idealen Magnetisierungskurve geltend macht.

Zahlreiche Messungen, bei denen nach jeder Magnetisierungsstufe so lange erschüttelt wurde, bis Konstanz des Induktionswertes eingetreten war, zeigten, daß die ideale Magnetisierungskurve in diesem Falle anfangs etwas flacher verläuft als der wahren Entmagnetisierungslinie entspricht, dann aber sich dieser mehr und mehr nähert. Bei äußeren Feldern von 1 bis 1,5 Gauß ist diese erreicht, so daß somit die Induktionswerte zwischen 1 und 2 Gauß (s. oben) die richtige Bestimmung des E.-F. gestatten. Da bei kleinen Feldstärken und Induktionen die Genauigkeit keine sehr große ist, treten natürlich ziemliche Schwankungen auf, doch zeigt sich ferner, daß die etwa zwischen den Induktionswerten für 1 und 2 Gauß gezogene Gerade ziemlich genau durch den Koordinatenanfangspunkt geht, auch wenn eine ursprüngliche positive Remanenz vorhanden war, d. h. ein negatives inneres Feld.

Geht man dagegen von ursprünglich negativer Remanenz, d. h. positivem inneren Feld aus, so bleibt dieses bestehen; die ideale Kurve verläuft schon anfänglich geradlinig.

Das verschiedene Verhalten, je nachdem die Anfangsremanenz positiv oder negativ ist, wurde auch noch durch folgenden Versuch bestätigt. War die Anfangsremanenz positiv, und legte man ein positives Feld z. B. von 1,5 Gauß an, so war nach Erschüttern eine bestimmte Induktion \mathfrak{B} vorhanden, derselbe Wert ergab sich innerhalb der unvermeidlichen Schwankungen, wenn die Anfangsremanenzen größer oder kleiner, aber noch positiv waren, dagegen ergab sich beim Ausgang von einer negativen Anfangsremanenz ein kleinerer Induktionswert, und zwar war dieser gerade um den Betrag der Anfangsremanenz kleiner.

Wir können uns von dem verschiedenen Verhalten in folgender Weise ein Bild machen. Besteht in der Probe eine (im Verhältnis zu der dann angewandten Magnetisierung gleichgerichtete, also) positive Remanenz, so entspricht dieser ein negatives inneres Feld, da in $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - \frac{N}{4\pi} \mathfrak{B}$ $\mathfrak{H}' = 0$ zu setzen ist. Magnetisiert man nun, durch Anlegen eines kleinen Feldes, so wächst mit der zunehmenden Induktion

das Gesamtfeld, erschüttert man, so nimmt es ab, aber nicht nur auf Null, sondern beinahe bis zu dem negativen Anfangswert; das gleiche wiederholt sich bei den folgenden Stufen, indem der negative Endwert immer näher an Null heranrückt. Ist Null erreicht, so bleibt dieser Wert bestehen, bis er, wie oben gezeigt, allmählich positiv wird, d. h. die ideale Magnetisierungskurve nach rechts umbiegt. Geht man jedoch von einer negativen Magnetisierung aus, so bleibt das anfängliche positive Feld bestehen, ohne durch die stufenweise Magnetisierung und Erschütterung kleiner zu werden, vielmehr beginnt es allmählich langsam zuzunehmen, d. h. die durch Erschütterung bewirkte Magnetisierungskurve mündet allmählich in die nach rechts umbiegende ideale Magnetisierungskurve ein.

2. Um nun die E.-F. in ihrer Abhängigkeit von dem Verhältnis Länge zu Durchmesser festzustellen, wurde ein Material ausgewählt, das durch Zusammensetzung und geeignete Wärmebehandlung möglichst weich war, nämlich ein Nickelstahl mit 51,5 Proz. Ni (0,08 Proz. C, 1,54 Proz. Mn), und ein zylindrischer Stab von 29,3 cm Länge hergestellt. Dann wurde der Durchmesser an einer größeren Zahl von Meßstellen bestimmt und hieraus der mittlere Durchmesser berechnet. Hierauf wurde in der angegebenen Weise die ideale Magnetisierungskurve aufgenommen und hieraus der E.-F. bestimmt. Danach wurde der Stab etwas gekürzt und das gleiche wiederholt, und so fortgefahren bis zur Länge von 11,0 cm. Da sich nach den ersten Versuchen eine gute Übereinstimmung zwischen den bei der Hin- und Zurück-

Tabelle 2.

l	d	p	N	l	d	p	N
29,3	0,5950	49,25	0,0156	19,5	0,5960	32,70	0,0313
28,7	0,5950	48,23	0,0160	19,0	0,5960	31,86	0,0331
28,1	0,5950	47,23	0,0166	18,5	0,5963	31,02	0,0344
27,5	0,5950	46,22	0,0173	18,0	0,5963	30,19	0,0357
27,0	0,5950	45,38	0,0179	17,5	0,5968	29,32	0,0372
26,5	0,5950	44,54	0,0185	17,0	0,5975	28,45	0,0392
26,0	0,5950	43,70	0,0190	16,5	0,5975	27,56	0,0413
25,5	0,5950	42,86	0,0195	16,0	0,5975	26,78	0,0432
25,0	0,5950	42,02	0,0203	15,5	0,5975	25,94	0,0450
24,5	0,5950	41,18	0,0219	15,0	0,5975	25,10	0,0473
24,0	0,5956	40,30	0,0220	14,5	0,5973	24,27	0,0500
23,5	0,5956	39,45	0,0226	14,0	0,5974	23,43	0,0525
23,0	0,5956	38,59	0,0234	13,5	0,5974	22,60	0,0566
22,5	0,5956	37,75	0,0246	13,0	0,5974	21,76	0,0598
22,0	0,5960	36,91	0,0253	12,5	0,5974	20,92	0,0636
21,5	0,5960	36,07	0,0263	12,0	0,5974	20,09	0,0671
21,0	0,5960	35,24	0,0277	11,5	0,5973	19,25	0,0721
20,5	0,5960	34,39	0,0292	11,0	0,5967	18,43	0,0764
20,0	0,5960	33,56	0,0301				

magnetisierung erreichten Werten ergab, so wurde besonders bei kleinerem Dimensionsverhältnis von der Aufnahme der ganzen idealen Magnetisierungskurve abgesehen und diese in der oben angedeuteten Weise außer durch den Anfangspunkt durch den der Feldstärke $\mathfrak{H}' =$ etwa 1,6 entsprechenden Punkt und durch einen etwas höher gelegenen Kontrollpunkt festgelegt, wobei stets auch der Wert beim Zurückgehen gemessen wurde. Wir geben in Tabelle 2. eine Übersicht über die Ergebnisse.

In Fig. 2 sind die E.-F. in Abhängigkeit vom Dimensionsverhältnis so gezeichnet und durch die Punkte die Kurve gezogen. Außerdem

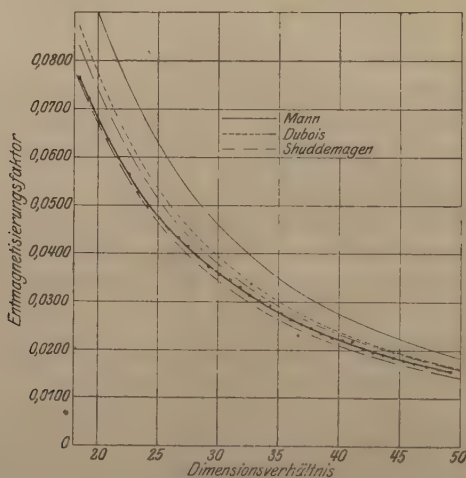


Fig. 2.

sind in der Figur die Werte, wie sie sich nach Mann¹⁾, du Bois²⁾ und Shuddemagen³⁾ ergeben, eingezeichnet. In der Tabelle 3 sind die Werte für $p = 20, 25$ usf. zusammengestellt. Shuddemagen fand, daß der E.-F. außer vom Dimensionsverhältnis p auch noch von dem absoluten Durchmesser abhängt, und gibt die Werte für $d = 0,32$ (I) und für $d = 0,6$ bis 2 cm (II).

Die Tabelle und die Figur bestätigen die obenerwähnte Tatsache, daß die von Mann magnetometrisch bestimmten Entmagnetisierungsfaktoren bedeutend größer als die ballistisch bestimmten sind; ferner fallen die nach der vorliegenden Methode bestimmten Zahlen insgesamt

¹⁾ E. Gumlich, Leitfaden der magn. Messungen, S. 9.

²⁾ Handwörterbuch der Naturw. 6, S. 567.

³⁾ Handbuch d. El. u. d. Magn. IV, S. 284.

Tabelle 3.

p	Würschmidt	Mann	Dubois	Shuddemagen	
				I	II
20	0,0675	0,0898	0,0775	0,0740	0,0672
25	0,0476	0,0628	0,0533	0,0515	0,0464
30	0,0364	0,0460	0,0393	0,0382	0,0344
40	0,0223	0,0274	0,0238	0,0234	0,0211
50	0,0153	0,0183	0,0162	0,0160	0,0144

in den Bereich zwischen den beiden Shuddemagenschen Zahlenreihen, und zwar in Übereinstimmung mit dem Durchmesser 0,6 näher an die zweite Reihe, die für die größeren Durchmesser gilt, wenigstens für kleinere p , während sie sich für größere p der ersten Reihe nähern.

3. Um die Richtigkeit der für die E.-F. gefundenen Zahlen nachzuprüfen, betrachten wir die Magnetisierungskurven für einige der obigen Dimensionsverhältnisse. Wir geben in Fig. 3 die Magnetisierungskurven; auf die Wiedergabe der Zahlenwerte sei verzichtet. Alle vier Kurven müssen durch Scherung in dieselbe, nicht gezeichnete Normalkurve übergehen, oder mit anderen Worten: gleicher Induktion \mathfrak{B} bzw. \mathfrak{B}' müssen in den ungescherten Kurven verschiedene äußere Feldstärken \mathfrak{G} , in der gescherten Kurve dagegen die gleiche wahre Feldstärke \mathfrak{G} entsprechen.

Nun ist¹⁾

$$\mathfrak{B}' = \frac{0,89}{q}. \quad (1)$$

$$\mathfrak{G}' = 16,62 i. \quad (2)$$

Hieraus und aus den Kurvenwerten ergibt sich für $B' = 800$

$$\mathfrak{G}'_1 = 1,208 \quad \mathfrak{G}'_3 = 1,418$$

$$\mathfrak{G}'_2 = 1,330 \quad \mathfrak{G}'_4 = 1,599.$$

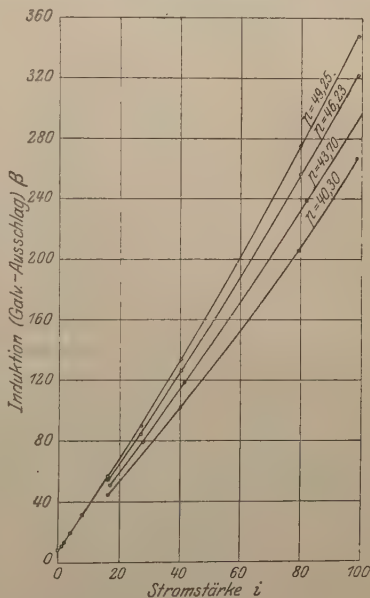


Fig. 3.

¹⁾ J. Würschmidt, Z. f. Phys. 12, 128 ff., 1922.

Ferner ist, wenn wir $\frac{N}{4\pi}$ mit M bezeichnen und $\frac{q'}{q} = 8,3$ setzen, nach (4a)

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{S}' - M \mathfrak{B}'}{1 - M \frac{q'}{q}} = \mathfrak{S}' - M(\mathfrak{B}' - \mathfrak{S}' \cdot 8,3)$$

oder

$$\mathfrak{S} = 1,208 - M_1(800 - 10,0) = 1,208 - 790,0 M_1 \quad (1)$$

$$\mathfrak{S} = 1,330 - M_2(800 - 11,0) = 1,330 - 789,0 M_2 \quad (2)$$

$$\mathfrak{S} = 1,418 - M_3(800 - 11,8) = 1,418 - 788,2 M_3 \quad (3)$$

$$\mathfrak{S} = 1,599 - M_4(800 - 13,3) = 1,599 - 786,7 M_4 \quad (4)$$

Hieraus ergibt sich

$$M_2 = 1,001 M_1 + 0,000 154 6 \quad (\text{I})$$

$$M_3 = 1,002 M_1 + 0,000 266 4 \quad (\text{II})$$

$$M_4 = 1,004 M_1 + 0,000 497 0. \quad (\text{III})$$

Oder auch

$$N_2 = 1,001 N_1 + 0,001 94 \quad (\text{Ia})$$

$$N_3 = 1,002 N_1 + 0,003 35 \quad (\text{IIa})$$

$$N_4 = 1,004 N_1 + 0,006 25. \quad (\text{IIIa})$$

In erster Annäherung ist somit:

$$N_2 - N_1 = 0,0019 \quad (\text{Ib})$$

$$N_3 - N_1 = 0,0034 \quad (\text{IIb})$$

$$N_4 - N_1 = 0,0063. \quad (\text{IIIb})$$

Zeichnet man nun unter Wahl eines beliebigen Wertes von N_1 die N als Funktion von p , derart, daß diese Bedingungsgleichungen erfüllt sind, so ergibt sich durch Inter- bzw. Extrapolation für die Differenz der E.-F. bei $p = 50$ und $p = 40$:

$$D = N_{50} - N_{40} = 0,0066,$$

während sich aus den angegebenen Tabellen folgende Werte ergeben:

$$D \text{ Mann} = 0,0274 - 0,0183 = 0,0091$$

$$D \text{ Dubois} = 0,0238 - 0,0162 = 0,0076$$

$$D \text{ Shuddemagen I} = 0,0234 - 0,0160 = 0,0074$$

$$D \text{ Shuddemagen II} = 0,00211 - 0,0144 = 0,0067.$$

Hieraus ist klar, daß Werte für N_1 , die den obigen Differenzgleichungen genügen, bedeutend kleiner als die Mannschen Werte und kleiner als die Duboisschen sind und den Shuddemagenschen Werten sehr nahe liegen müssen. Somit ist die Richtigkeit der oben durch die Erschütterungsmethode gefundenen Werte bis auf einige Prozente bewiesen.

4. Es war noch zu untersuchen, ob die E.-F. bei verschiedenem Material die gleichen oder verschiedene sind, da die Vermutung einer möglichen Abhängigkeit vom Material auf Grund der früheren Versuche ausgesprochen worden war. Zahlreiche Versuche mit Stählen verschiedenster Zusammensetzung, meist Nickelstählen, die aber sämtlich große Anfangspermeabilität und kleine Remanenz nach Erschütterungen, d. h. geringe Härte gemeinsam hatten, ergaben für die dem jeweiligen Dimensionsverhältnis entsprechenden E.-F. *N*-Werte, die mit den oben angegebenen gut übereinstimmten und von diesen und untereinander bei gleichem Dimensionsverhältnis keine größeren Abweichungen zeigten, als innerhalb der Meßgenauigkeit zulässig war. Es kann deshalb auf die Mitteilung von Zahlenwerten verzichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Die Methode stufenweisen Magnetisierens und Erschütterns wurde dazu benutzt, die E.-F. kreiszylindrischer Stäbe in ihrer Abhängigkeit vom Dimensionsverhältnis zu messen.

2. Die auf diese Weise gemessenen E.-F. sind bedeutend kleiner als die von Mann magnetometrisch bestimmten, kleiner als die von Dubois ballistisch bestimmten und stimmen mit den Ergebnissen der ballistischen Messungen von Shuddemagen überein.

3. Die Richtigkeit des Ergebnisses wurde dadurch bestätigt, daß sich aus den ungescherten Magnetisierungskurven von Proben gleichen Materials, aber verschiedenen Dimensionsverhältnisses Differenzen der E.-F. verschiedenen Dimensionsverhältnisses berechnen lassen, die mit den Differenzen der oben gefundenen und der Shuddemagenschen Werte gut, mit denen der Mannschen und Duboisschen Werte aber nicht übereinstimmen.

4. Eine Abhängigkeit der E.-F. von der Zusammensetzung des Materials ist in dem Bereich kleiner Feldstärken nicht nachweisbar.

Physikalische Abteilung d. Versuchsanstalt d. Friedr. Krupp A.-G.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Luft vom Druck unterhalb einer Atmosphäre.

Von Artur Zwetsch in Bonn.

(Mitteilung aus dem Phys. Institut der Universität Bonn.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1923.)

Vorliegende Arbeit ist die erste Mitteilung einer Folge von Messungen über Refraktion und Dispersion in allen Spektralbezirken innerhalb eines großen Druckintervalles. Sie hat zum Gegenstand die Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Luft vom Druck unterhalb einer Atmosphäre und für eine bestimmte Wellenlänge. Diese Aufgabe hat im Sinne der Serienuntersuchungen eine besondere Bedeutung, da sie eine Fehlerquelle angeben kann für den Fall, daß man die Wellenlängen nach der gebräuchlichen Formel:

$$\lambda_{\text{vak.}} = \lambda_{\text{Int.}} \cdot n_{15}^{760}$$

in Vakuumwellen umrechnet, indem in diese der Brechungsexponent eingeht und dieser, falls eine Abhängigkeit vom Druck besteht, eine Änderung erfährt.

Die früheren Messungen, die in dieser Richtung durchgeführt worden sind, hatten zum Ziele, die Richtigkeit der einzelnen Formeln zu prüfen, wie sie sich aus den jeweiligen Theorien für die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Dichte ergaben. Nähere Ausführungen hierüber finden sich z. B. in dem Lehrbuch von Müller-Pouillet¹⁾, ausführlicher in dem Buche von Loria über die Lichtbrechung²⁾. Als einfachste Formeln dieser Art seien

$$\frac{n-1}{d} = \text{const und } \frac{n^2-1}{d} = \text{const}$$

genannt, worin n den Brechungsexponenten, $n-1$ nach Mascart das Brechungsvermögen und d die Dichte darstellt. Zur Entscheidung der Gültigkeitsfrage dieser Formeln ist die mit den jetzigen Hilfsmitteln erreichbare Genauigkeit der Messungen noch nicht ausreichend; für Luft ist angenähert $n-1 = 0,0003$, so daß n^2-1 von der Größenordnung $9 \cdot 10^{-8}$ ist. Wollte man also zwischen obigen beiden Formeln entscheiden, so müßte die 8. Dezimale gesichert sein. Diese Stelle aber kann, wie zuletzt Meggers³⁾ ausführlich hervorhob, durch das Experiment nicht fehlerlos erreicht werden; denn wenn sich infolge

¹⁾ Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik II, 3, S. 210, 1909 (Lummer).

²⁾ Loria, Lichtbrechung in Gasen. Braunschweig 1914.

³⁾ Meggers und Peters, Bull. Bureau of Standards 4, 697, 1919.

Druck- oder Temperaturschwankung die Dichte der Luft ändert, ruft diese Änderung der Dichte einen Fehler hervor, der im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-7} sein wird. Daraus ist zu schließen, daß die Beziehung zwischen Brechungsvermögen und Dichte hinsichtlich genauer Formeldarstellung vorerst unentscheidbar bleiben wird.

Eine größere Untersuchung über die Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Druck hatte zuerst Mascart¹⁾ durchgeführt. In seinen Arbeiten findet sich eine ausführliche Übersicht über die früheren Untersuchungen, wie sie von Biot und Arago, Dulong, Fizeau, Jamin und Ketteler angestellt worden sind. Mascart fand, daß $\frac{n-1}{p}$ nicht konstant sei. Er kleidete seine Beobachtungen in die Näherungsformel:

$$n - 1 = \alpha p (1 + \beta p).$$

Diese Formel sei die Mascartsche genannt. α und β stellen darin zwei Konstanten dar, die das Experiment liefert. Die Arbeiten, die sich im Laufe der Zeit an die Mascartschen anschlossen, von Prytz²⁾, Chappuis und Rivière³⁾, Kayser und Runge⁴⁾, Perreau⁵⁾, Gale⁶⁾, Carnazzi⁷⁾ und Magri⁸⁾ sind in einem anderen Druckintervall als in dem vorliegenden angestellt. Sie sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

W. Kaiser⁹⁾ beschritt bei seinen Untersuchungen folgenden Weg. Die eingangs erwähnte Untersuchung einer Funktion $n - 1 = F(d)$ zerfällt offenbar in zwei Teiluntersuchungen, in $n - 1 = f(p)$ und $d = g(p)$. $d = g(p)$ ist nichts anderes als das Boyle-Mariottesche Gesetz. Kaiser nahm an, die Funktion $n - 1 = F(d)$ sei durch die Theorie hinreichend als $\frac{n-1}{d} = \text{const}$ bekannt, und seine Annahme konnte dadurch bestärkt werden, daß die Formeln der Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Dichte sich nur durch eine Konstante unterscheiden, wenn man sie näherungsweise einander gleichsetzt. Unter dieser Voraussetzung konnte dann die Untersuchung als Prüfung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes gelten. Die Kaiser-

1) Mascart, Ann. de l'école norm. sup. 6, 9, 1877.

2) Prytz, Wied. Ann. 11, 104, 1880.

3) Chappuis und Rivière, Ann. chim. phys. 14, 1, 1880.

4) Kayser und Runge, Wied. Ann. 50, 293, 1893.

5) Perreau, Ann. chim. phys. 7, 298, 1896.

6) Gale, Phys. Rev. 14, 1, 1902.

7) Carnazzi, Il Nuovo Cim. (4) 6, 385, 1897.

8) Magri, Phys. ZS. 6, 629, 1905.

9) W. Kaiser, Ann. d. Phys. (4) 13, 210, 1904. Inauguraldissertation

schen Werte stimmen mit den zuletzt von Lord Rayleigh angestellten Untersuchungen nicht überein, und man ist berechtigt anzunehmen, daß die Kaisersche Arbeit nur als Untersuchung über die Druckabhängigkeit des Brechungsvermögens zu gelten hat.

Aus neuester Zeit stammt die Arbeit von Posejpal¹⁾, deren Gedankengang zwar nichts wesentlich Neues bringt, deren Durchführung aber in Exaktheit und Handhabung des Experimentes einen Fortschritt bedeutet. Das letztere gibt auch Traub²⁾ zu, der glaubt feststellen zu müssen, daß die Arbeit Posejpal's in die Beobachtungen der Refraktion völlige Unsicherheit bringe, da der erhaltene Wert eine vier bis sechsmal so große Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Druck darstellt als der der Vorgänger. Posejpal erhält als korrigierten Wert der Luftrefraktion:

$$(n - 1) \cdot 10^{-7} = 2916,7 \pm 1,4 \text{ für } \lambda = 5462 \text{ Å-E.}$$

und Normalbedingungen. Er vergleicht diesen errechneten Wert mit dem experimentell gefundenen der früheren Beobachter und findet Übereinstimmung mit dem Werte von Lorenz $2918 \cdot 10^{-7}$. Der Vergleich beider Werte ist, wie Traub andeutet, allerdings nicht einwandfrei, da Posejpalkennt, daß die von Lorenz benutzten Bedingungen keinesweges darauf hinausgingen, die Druckabhängigkeit des Brechungsvermögens zu untersuchen, sondern proportionale Abhängigkeit voraussetzten, gleich wie es alle anderen Beobachter zur Bestimmung der Refraktion auch getan haben. Wollte Posejpal einen Vergleich mit Lorenz ziehen, so hätte er bei Außerachtlassung der Druckabhängigkeit den nach dem Satze vom konstanten Refraktionsvermögen gefundenen Wert $2927 \cdot 10^{-7}$ in Vergleich zu dem Lorenzschen $2918 \cdot 10^{-7}$ setzen müssen. Die Unstimmigkeit in diesen Resultaten ist dann aber vollkommen, und der Wert von Lorenz muß als längst überholt gelten.

Da nun alle vor Posejpal angestellten Untersuchungen teils mit sehr unzuverlässiger Apparatur ausgeführt sind, teils aber auch infolge der Verschiedenheit des gewählten Druckintervalles keine einheitlichen Bedingungen aufweisen, so bleibt die Arbeit Posejpal's als einzige ihrer Art bestehen. Ihre Resultate stehen im Widerspruch zu den früheren. Die neuesten Veröffentlichungen von Dispersionsmessungen, die von Traub²⁾ und Stoll³⁾ stammen, heben den Widerspruch deutlich hervor. Stoll versagt sich, die durch die Druckabhängigkeit bedingte Korrektur bei seinen Messungen anzubringen, weil die Resultate

¹⁾ Posejpal, Ann. d. Phys. (4) 53, 629, 1917.

²⁾ Traub, ebenda (4) 61, 533, 1920.

³⁾ Stoll, ebenda (4) 69, 81, 1922.

Posejpal's noch nicht nachgeprüft seien. Zur Klärung dieser Frage ist vorliegende Arbeit unternommen.

Die Apparatur sollte unter dem Gesichtspunkte einer weiteren Verwendungsmöglichkeit gebaut werden, daneben sollten die Bedingungen Posejpal's nach Möglichkeit beibehalten werden. So muß es verstanden werden, wenn ein Hochdruckkessel für Vakuumuntersuchungen und zum Teil Quarzoptik für das sichtbare Spektralgebiet benutzt ist, zum anderen, wenn die Messungen wieder an der grünen Quecksilberlinie angestellt worden sind, trotzdem sich diese, wie sich zeigen wird, sehr schlecht zu den vorliegenden Interferenzaufnahmen eignet. Entgegen der Posejpal'schen Anordnung wurde ein Interferometer nach Perot und Fabry benutzt. Seit Rentschler¹⁾, der zum ersten Male ein solches Instrument zu Dispersionszwecken benutzte, hatten es zu ebensolchen Zwecken Miss Howell²⁾ und Meggers benutzt, während es früher nur zu Wellenlängenbestimmungen gebraucht worden ist. Dieses Interferometer eignet sich insbesondere zu Messungen bei hohen Drucken, eine Verwendungsmöglichkeit, die von vornherein vorzusehen war. Die Wirkungsweise des Interferometers ist in zahlreichen Arbeiten beschrieben, ausführlich bei Eversheim³⁾. Sie wird hier übergangen. Variiert man durch Druck- oder Temperaturänderung die Dichte des Mediums, so ändert sich entsprechend die optische Dichte, und die Erscheinung dieser Dichteänderung wird sich in einer Verschiebung des Interferenzbildes kundtun.

Wir gehen aus von der bekannten Gleichung des Interferometers:

$$n - 1 = s \cdot \frac{\lambda}{L}.$$

Wollten wir nun das Brechungsvermögen in Abhängigkeit vom Druck betrachten, so könnte man dieses für die verschiedenen Drucke nach dieser Formel tun; diese Art der Bestimmung bliebe aber nicht einwandfrei, da stets Größen verschiedener Größenordnung zueinander in Beziehung zu setzen wären. Man hilft sich dabei leicht auf folgende Art. Wir differenzieren die Interferometergleichung, in der $n - 1$ wieder das Brechungsvermögen bedeutet, λ die benutzte Wellenlänge, L die optische Weglänge und s die Anzahl der gewanderten Ringe darstellt, wenn sich das Medium zwischen den Platten vom Drucke 0 bis zu dem betrachteten Drucke ändert.

$$\frac{dn}{dp} = \frac{ds}{dp} \cdot \frac{\lambda}{L}.$$

¹⁾ Rentschler, *Astroph. Journ.* **28**, 345, 1908.

²⁾ Howell, *Phys. Rev.* **6**, 81, 1915.

³⁾ Eversheim, *ZS. f. wiss. Photogr.* **5**, 152, 1907.

Da λ und L konstante Faktoren sind, erkennt man leicht, daß die Untersuchung der Ringverschiebung mit dem Drucke $\frac{ds}{dp}$ die Änderung des Brechungsexponenten mit dem Drucke charakterisiert. Wir untersuchen demnach zunächst also diese Funktion und beobachten zu einer bestimmten Druckänderung die zugehörige Ringverschiebung.

Zur Reduktion der Messungen auf eine bestimmte Bezugstemperatur benutzen wir die von Kaiser abgeleitete Formel:

$$\frac{(s_2 - s_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{\Theta (p_1 T_2 - p_2 T_1)} = c.$$

Als Bezugstemperatur ist hierhin 0°C gewählt. In dieser Formel bedeutet $s_2 - s_1$ die Ringverschiebung für die Druckänderung $p_1 - p_2$; T_1 und T_2 sind die absoluten Werte der abgelesenen Temperaturen t_1 und t_2 ; Θ ist die absolute Temperatur für 0°C . Man erkennt, daß die Reduktionsgleichung nur Größen enthält, die das Experiment liefert, abgesehen von der Größe Θ , die gleich $1/\alpha$ als Naturkonstante hinreichend genau festgelegt ist.

Die zur vorliegenden Untersuchung benutzte Apparatur, wie sie zur Prüfung der Druckabhängigkeit des Brechungsexponenten benutzt

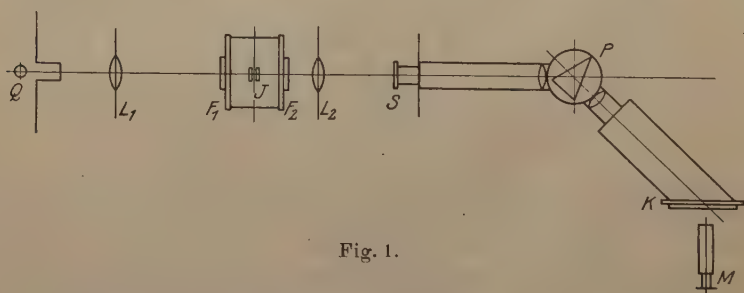


Fig. 1.

worden ist, entspricht im Wesen der von Rentschler¹⁾ erstmalig angegebenen, wie sie später von Meggers und Peters²⁾ in Verbindung mit einem Prismenspektrographen zu Dispersionsmessungen gebraucht worden ist. Die optische Anordnung der Apparatur ergibt sich folgendermaßen:

Das Licht einer Quarzquecksilberlampe Q fällt durch eine Linse L_1 gesammelt schwach konvergent auf das Interferometer I , das sich in einem Kessel befindet, der beiderseits ein Fenster F_1 und F_2 aus einer

¹⁾ Rentschler, l. c.

²⁾ Meggers und Peters, l. c.

planparallelen Glasplatte besitzt. Die hinter dem Interferometer dem auf unendlich akkommodierten Auge erscheinenden Haidinger-Lummerschen Ringe werden durch eine korrigierte Linie L_2 auf den Spalt eines Prismenspektrographen abgebildet. Hinter der Kamera K befindet sich ein Mikroskop M , das den Zweck hat, bei ausgezogener Kassette das Ringbild zu beobachten.

Die Linse L_1 war eine gewöhnliche bikonvexe Linse von 14 cm Brennweite. Die Entfernung Linse—Kessel betrug 45 cm.

Der Kessel bestand aus Rotguß und war so groß, daß das Interferometer gerade hineinpaßte. Er hatte eine Länge von 10 cm und einen lichten Durchmesser von 11 cm. Da er zu späteren Hochdruckmessungen verwandt werden sollte, bestand er aus einer 1 cm starken Röhre, die beiderseits mit Flanschen versehen war, auf die ein Deckel aus gleichem Material und von gleicher Stärke aufgeschraubt war. Die Dichtung zwischen Röhre und Deckel besorgte ein Gummiring.

Die planparallelen Glasscheiben hatten einen Durchmesser von 5 cm und eine Dicke von 1 cm. Die Röhre besaß zwei Durchbohrungen, in die die Ansatzstücke für die Zuleitungen eingeschraubt und verlötet waren, eine dritte, in die ein Eisentubus eingeschraubt und verlötet war, der innen hohl und ziemlich dünnwandig war. Dieser Eisentubus enthielt in seinem unteren Teile Quecksilber, in das ein Thermometer tauchte, das die Temperatur des im Kessel befindlichen Gases maß. Der Kessel war in seinem unteren Teile in einen ausgedrehten Holzklötz gebettet, der mittels Stellschrauben in der Vertikalen justierbar war. Zum Schutz gegen Wärmestrahlen war der Kessel durch Watte in einem Pappkasten nach außen hin isoliert.

Im Innern des Kessels befand sich das Interferometer. Es bestand aus zwei planparallelen, innen durchsichtig versilberten Glasplatten (Fabry und Perot) mit einem Quarzring als Etalon. Der Durchmesser der Platten betrug 27 mm, die Dicke 6 mm. Der Etalon besaß eine Dicke von 9,388 mm.

Die Versilberung der Platten geschah auf chemischem Wege nach dem Rezept von Pfund¹⁾. Nach langem Ausprobieren wurde folgender Weg als geeignet gefunden. Die Reinigung der Platten geschah durch Salpetersäure mit Kaliumbichromat, bis zum Sieden erwärmt, dann mit guter Seife zwischen zwei Fingern und endlich, wieder bis zum Sieden erwärmt, mit Kalilauge. Zum ganzen Versilberungsprozeß darf nur kaltes, reines destilliertes Wasser verwandt

¹⁾ Pfund, *Astroph. Journ.* 28, 208, 1908.

werden. Die zum Versilbern notwendigen Lösungen waren am Tage vor dem Gebrauch angesetzt, da es sich gezeigt hat, daß gealterte Lösungen bessere Resultate lieferten.

Entgegen dem Pfundschen Rezept erwies sich folgende Konzentration als günstiger:

Lösung 1: 5 g Silbernitrat gelöst in 0,5 l destillierten Wassers.

Lösung 2: 2,6 proz. Lösung von Formaldehyd in destilliertem Wasser.

Die Chemikalien müssen völlig rein sein. Beim Versilbern wird einem Teil von Lösung 1 (20 ccm) so viel Ammoniak zugesetzt, bis der sich bildende Niederschlag fast verschwindet, dann dazu der gleiche Teil von Lösung 2 zugesetzt, einmal umgeschüttelt und über die Platten gegossen. Die Schale mit den Platten ist dauernd in leichter Bewegung zu halten. Nach Beendigung der Reaktion werden die Platten abgespült, die untere Seite mit reinem Lappen abgewischt. Die Silberschicht muß nun völlig wolkenfrei erscheinen. Bei zu dünner Silberschicht kann nach gleichem Verfahren eine zweite auf die erste aufgelegt werden. Die Reaktion tritt am günstigsten auf bei gedämpftem Tageslicht; Lampenlicht von Glühbirnen liefert zu langsamen unbrauchbaren Prozeß; hinzugenommenes Licht einer Quarzquecksilberlampe läßt die Reaktion momentan eintreten, so daß sie nicht überwacht werden kann. Nachdem die Platten trocken sind, kommen sie in einen Trockenofen, wo sie langsam bis auf 45° erwärmt werden. Nach der Erwärmung ist die Silberschicht so fest, daß sie einem Polieren standhält. Dieses geschieht zur Erhöhung der Reflexionsfähigkeit am besten so, daß man eine mit Pariserrot betupfte Puderquaste, die in einer Drehbank rotiert, leise gegen die Silberschicht drücken läßt. Diese Methode ist zusammen mit Wallerath ausprobiert und wird ebenfalls von ihm in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit beschrieben.

Die korrigierte Linse L_2 , die sich hinter dem Kessel befindet, war ein Zeiss'scher Apochromat von 21 cm Brennweite, der auf einem Schlitten befestigt, durch Spindeltrieb in der Strahlenrichtung exakt verschoben werden kann.

Der Spektrograph ist zum Zwecke späterer Verwendung ein Steinheil-Quarzspektrograph. Der Spalt trägt zwei feine Marken eingeritzt, die die Ausgangspunkte zur Beobachtung der Ringverschiebung bilden. Die gesamte optische Anordnung ist lichtdicht abgeschlossen, um alles störende Nebenlicht von der Apparatur fernzuhalten.

Auf die Ansatzstücke des Kessels sind die Druckleitungen aufgeschraubt. Eine Glasleitung von mehreren Metern Länge kommt aus

dem Garten des Institutes durch ein Fenster zum Kessel. In dieser Leitung befinden sich eine Reihe Trocken- und Reinigungsgefäße, dann ein Hahn, der die Verbindung Atmosphäre—Kessel zu unterbrechen gestattet, und abzweigt von ihr eine Leitung, die zum Manometer führt. Vom zweiten Ansatz des Kessels aus geht die Leitung weiter zur Pumpe. Die gesamte Leitung ist wegen der Elastizität in Gestalt einer Kundtschen Feder gebogen. Ein angeschmolzenes Geisslerrohr dient zur Prüfung des Vakuums. Die ganze Anlage gestattet ein Durchsaugen von Luft und nach Belieben ein Evakuieren der ganzen Apparatur.

Die Einrichtung zur Druckmessung erfordert ganz besondere Sorgfalt. Das Manometer besteht aus zwei in einen Eisenblock eingekitteten parallelen Glasröhren von 19 mm lichter Weite. Bei dieser Weite kann die Kapillardepression ganz vernachlässigt werden. Hinter den frei stehenden Manometerröhren ist ein Papierband aus Millimeterpapier hochgeklebt. Dieses trägt nahe beieinander mit Tusche gezogene Linien, die parallel unter sich, unter einem spitzen Winkel auf die Quecksilberkuppe auftreffen. Auf diese Weise begegnet man der Schwierigkeit des Einstellens der Quecksilberkuppen mittels Fernrohrs, indem man so leicht auf die Trennungsstelle der schiefen Striche einstellen kann. Diese Methode ist beschrieben bei Stähler¹⁾ und hat sich bestens bewährt. Zum Ablesen wurde ein gutes Kathetometer benutzt, das Ablesung auf $\frac{1}{100}$ mm gestattet.

Der jeweilige Barometerstand wurde an einem Fuessschen Heber-Normal-Barometer abgelesen.

Die Temperaturmessung im Kessel, an dem Manometer und an dem Barometer wurde durch geeichte $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ -Gradthermometer besorgt. Die gesamte Apparatur ist in einem Kellerzimmer des Instituts erschütterungsfrei aufgestellt, Manometer und Kathetometer befinden sich auf besonderen Betonpflocken, die auf dem Erdboden aufgemauert sind. Das Fenster des Zimmers ist durch eine Pappwand ständig geschlossen, so daß der Versuchsraum kaum merkliche Temperaturschwankungen aufweist.

Der Gang der Beobachtung war folgender: Die Messungen wurden stets in den ersten Morgenstunden ausgeführt. Am Nachmittag vorher wurde mehrere Stunden lang die ganze Apparatur von frischer Luft durchsaugt und ausgespült. Die Reihenfolge der Trocken- und Reinigungsgefäße war: Kaliumhydroxyd, Calciumchlorid, konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd, Phosphorsäureanhydrid. Nach dem Durch-

¹⁾ Stähler, Handb. der Arbeitsmethoden der anorg. Chem. II, 1, S. 4, 1919.

saugen wurde sich die Apparatur zum Ausgleich der Druck- und Temperaturverhältnisse überlassen. Eine halbe Stunde vor jeder Messung wurde die Quecksilberlampe gezündet, da es sich gezeigt hatte, daß bei der Zündung der Lampe eine immerhin merkliche Temperaturänderung eintrat. Vor jeder Messung wurde eine Barometerablesung gemacht, diese in der Mitte und am Ende des Versuches wiederholt. Nach der ersten Aufnahme, die bei Barometerstand erfolgte, wurde die Anlage nach und nach um ein bestimmtes Stückchen Manometersäule ausgepumpt. Die gewählte Manometerdifferenz betrug rund 10 cm; dieser entsprach dann eine Ringverschiebung von 1, 2—1, 4 Ringen.

Zur Aufnahme der grünen Quecksilberlinie wurden lighthofffreie orthochromatische Platten von Hauff und Agfa benutzt. Zur Vermeidung der Gelatinefehler durften die Platten kein kleineres Format als $6 \times 5,3$ cm haben. Die Quecksilberlampe wurde im vorliegenden Falle mit 90 Volt bei einem vorgeschalteten Widerstand von 50 Ohm gebrannt. Die Belichtungszeit betrug vier Minuten. Zum Entwickeln der Interferenzaufnahmen, die einen klar arbeitenden und kontrastreichen Entwickler erfordern, wurde folgender einfache Hydrochinonentwickler als brauchbarster erprobt.

- Lösung 1: Wasser 500 ccm, Natriumsulfit 50 g, Hydrochinon 10 g.
 „ 2: Wasser 500 ccm, Pottasche 50 g.
 „ 3: Bromkalium 1 : 10.

Zum Gebrauch wird vier Teilen der Lösung 1 ein Teil der Lösung 2 zugesetzt; dazu kommen in der angegebenen Verdünnung 10 Tropfen der Lösung 3. Vorteilhaft werden gegen Schleiern der Platten dem Entwickler einige Tropfen Phenosafranin zugesetzt.

Zum Ausmessen der Platten wurde ein Komparator benutzt. Die Ringverschiebung wurde durch Auswerten der drei innersten Ringe bestimmt. Durch eine lange Meßreihe war es möglich, die hundertstel Ringverschiebung mit Sicherheit, die tausendstel als Mittelwert anzugeben.

Bei der Bearbeitung der Resultate wurde folgendermaßen verfahren; die abgelesenen Drucke wurden zunächst auf 0°C reduziert und dann auf Normalschwere bezogen. Stellen p_1 und p_2 zwei aufeinander folgende abgelesene Drucke dar, so berechnet sich hieraus der mittlere Druck $P = \frac{p_1 + p_2}{2}$, für den der zugehörige Wert von $\frac{ds}{dp}$, auf 0°C bezogen = c genannt, nach der eingangs angeführten Formel berechnet ist. Die erhaltenen Beobachtungen c sind nach der Methode der kleinsten Quadrate in erster Annäherung angesetzt. Die Formel trägt also die Form $c = f(p) = A + Bp$.

Tabelle 1.

P mittl. Druck	$c \cdot 10^6$ beobachtet	$c \cdot 10^6$ berechnet	$\Delta \cdot 10^6$	P mittl. Druck	$c \cdot 10^6$ beobachtet	$c \cdot 10^6$ berechnet	$\Delta \cdot 10^6$
612,57	13257	13221	+ 36	323,51	13174	13170	+ 04
608,72	13179	13220	- 41	323,12	13143	13170	- 27
608,46	13236	13220	+ 16	321,85	13158	13170	- 12
607,91	13179	13220	- 41	320,80	13172	13170	+ 02
607,71	13209	13220	- 11	319,81	13126	13170	- 44
603,66	13190	13219	- 29	319,24	13159	13169	- 10
603,45	13232	13219	+ 13	316,26	13150	13169	- 19
602,93	13194	13219	- 25	312,89	13148	13168	- 20
600,66	13229	13219	+ 10	312,53	13144	13168	- 24
514,75	13248	13204	+ 44	220,84	13150	13152	- 02
512,82	13198	13203	- 05	219,00	13133	13152	- 19
512,34	13168	13203	- 35	218,38	13140	13152	- 12
511,83	13269	13203	+ 66	218,36	13164	13152	+ 12
511,48	13185	13203	- 18	216,32	13187	13151	+ 36
510,15	13202	13203	- 01	216,10	13165	13151	+ 14
504,93	13222	13202	+ 20	212,39	13135	13151	- 16
504,77	13250	13202	+ 48	210,95	13170	13150	+ 20
503,49	13230	13202	+ 28	209,89	13129	13150	- 21
421,42	13159	13187	- 28	119,84	13076	13134	- 58
420,43	13188	13187	+ 01	119,66	13176	13134	+ 42
419,00	13187	13187	\pm 00	119,61	13159	13134	+ 25
418,96	13137	13187	- 50	117,99	13133	13134	- 01
418,91	13175	13187	- 12	116,85	13164	13134	+ 30
417,01	13196	13187	+ 09	115,91	13154	13134	+ 30
412,48	13227	13186	+ 41	113,29	13111	13133	- 22
410,38	13222	13186	+ 36	112,63	13162	13133	- 29
409,28	13214	13185	+ 29	111,63	13113	13133	- 20

Die für die Konstanten gefundenen Werte sind

$$A = 0,0131135 + 0,0000093; B = 0,000000175 + 0,000000023.$$

Auf Grund dieser Konstanten sind die Werte c in der dritten Spalte der beigegebenen Tabelle berechnet. Die Größe Δ gibt den Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werten c . Der mittlere Fehler in der Beobachtung beträgt

$$0,000028;$$

das sind rund 0,19 Proz. Die Fehler, die sich durch falsch abgelesenen Druck und falsch abgelesene Temperatur einschleichen, sind im Verhältnis zu denen, die sich beim Auswerten der Platten ergeben, gering. So ändert ein Fehler von $\frac{1}{100}$ mm Druckablesung die sechste Stelle um 1,3, ein Fehler von $\frac{1}{100}^0$ Temperaturablesung die gleiche Stelle um drei Einheiten. Nehmen wir für den Durchschnitt einen Fehler von $\frac{1}{100}^0$ in der Temperaturablesung und einen Fehler von 0,05 mm in der Druckablesung, so ergibt das zusammen einen Fehler von weniger als eine Einheit der fünften Stelle. Somit bleibt der größte Teil der Fehler als Fehler der Auswertung der Platten bestehen. Ein Fehler

von $\frac{1}{100}$ mm Ringverschiebung würde diese fünfte Stelle um 13 Einheiten fälschen. Um sie zu sichern, sind also zunächst die $\frac{1}{100}$ mm unbedingt zu messen, was, wie betont, auch völlig sicher geschieht. Der größte vorkommende Fehler beträgt $6,6 \cdot 10^{-5}$. Dieser Wert ist angesichts dessen, daß sich die $\frac{1}{1000}$ mm nur als Mittelwert einer, wenn auch großen Zahl von Beobachtungen ergeben, durchaus noch als günstig anzusprechen, und es kann behauptet werden, daß die Fehler alle innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen.

Fehler, die durch die Apparatur bedingt sind und das Interferenzbild ungünstig beeinflussen können, ergeben sich zunächst aus den verschiedenen Dimensionen des Interferenzapparates bei den verschiedenen Drucken. Der Etalonring ist im Vakuum offenbar größer als bei Atmosphärendruck, indessen ist die so bedingte Kompressibilität nicht rechnerisch zu erfassen, da diesem Effekt auch die übrigen Materialien des Interferometers, Glas, Eisen, Messing, Silberschicht, unterliegen. Eine weitere Fehlerquelle könnte in dem Durchbiegen der planparallelen Verschußplatten zu suchen sein, wenn der Kessel unter Vakuum steht, trotzdem die Platten eine Stärke von 10 mm besitzen. Offenbar wird die hintere Platte als Linse wirken und das Interferenzbild verzerren. Ein dritter Fehler, der bei Interferenzaufnahmen mit dem Instrument nach Fabry und Perot bisher außer acht gelassen ist, wird durch die Kompliziertheit der untersuchten Linie hervorgerufen. Gerade die grüne Quecksilberlinie gibt ein bezeichnendes Beispiel hierfür. Mit der Feststellung der Struktur dieser Linie beschäftigten sich eine ganze Reihe von Forschern. Hier seien nur die Arbeiten von Janicki¹⁾ und Nagaoka²⁾ und als jüngste dieser Art die Arbeit von Mc Lennan³⁾ erwähnt. Nach diesen Untersuchungen besteht die grüne Quecksilberlinie aus nicht weniger als 12 Komponenten. Es erscheint nun erklärlich, daß sich bei den einzelnen Interferenzbildern die Komponenten in mannigfacher Art überlagern können, so daß es vorkommen kann, daß das gemessene Maximum gar nicht dem Maximum der Hauptkomponenten entspricht, sondern sich als Superposition zweier oder mehrerer NebenkompONENTEN ergibt. Dieser Umstand macht sich beim Ausmessen der Platten deutlich bemerkbar.

Zur besonderen Veranschaulichung der Abhängigkeit der Streifenverschiebung vom Druck sind für die Werte $P = 100$ bis $P = 700$ die errechneten Werte zusammengestellt. Da der mittlere Fehler,

¹⁾ Janicki, Ann. d. Phys. (4) **29**, 859, 1909.

²⁾ Nagaoka, Phys. ZS. **10**, 609, 1909.

³⁾ Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 33, 1922.

wie angegeben, $28 \cdot 10^{-6}$ beträgt, ersieht man sofort, daß die genannte Abhängigkeit weit außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Tabelle 2.

P	c berechnet	P	c berechnet
760	$13248 \cdot 10^{-6}$	400	$13184 \cdot 10^{-6}$
700	13236	300	13166
600	13219	200	13149
500	13201	100	13131

Zur Prüfung der absoluten Werte von c ist nach der Gleichung $c = A + Bp$ der Wert von c für 760 mm extrapoliert. Dieser Wert ist dann benutzt, um ihn in vorgegebener proportionaler Abhängigkeit in die Interferometergleichung einzusetzen, in der Weise also, wie die Brechungsindexbestimmungen bisher durchgeführt wurden. Die Interferometergleichung

$$n - 1 = \frac{\lambda}{L} \cdot s$$

schreibt sich dann in der Form

$$n - 1 = \frac{\lambda}{L} \left(\frac{ds}{dp} \right)_{760} \cdot 760.$$

Die Zahlenwerte der angegebenen Größen sind:

$$\lambda = 0,54623 \cdot 10^{-3} \text{ mm},$$

$$L = 18,776 \text{ mm},$$

$$c = \left(\frac{ds}{dp} \right)_{760} = 13248 \cdot 10^{-6}.$$

Die Rechnung ergibt dann:

$$\text{für Normalbedingungen} \quad n - 1 = 292,89 \cdot 10^{-6} \pm 0,56 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{„ Bönner} \quad \dots \quad n - 1 = 293,04 \cdot 10^{-6} \pm 0,56 \cdot 10^{-6}.$$

Die letzte Zahl entspricht ungefähr dem 50. Parallelkreis, in dessen Nähe auch die übrigen Beobachtungen gemacht sind, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Meggers gibt für die Brechbarkeit $292,5 \cdot 10^{-6}$ an; indessen sind seine Beobachtungen in Washington unter dem 38. Grad nördl. Breite gemacht. Die Arbeit enthält keinerlei Bemerkung, daß die Zahl auf eine andere Schwereintensität bezogen sei. Ist das aber nicht der Fall, so muß sie, um mit den Werten für den 50. Parallelkreis verglichen werden zu können, umgerechnet werden. So ergibt sich obige Zahl.

Der Vergleich der Zahlenwerte in Tabelle 3 weist eine Schwankung innerhalb vier Einheiten der Stelle auf, die gewöhnlich als sicher angegeben wird. Es ist jedoch keineswegs die Möglichkeit begründet,

Tabelle 3.

Beobachter	$(n-1) \cdot 10^{-6}$ für $\lambda = 5461$
L. Lorenz 1880	291,8
Meggers 1918	292,2
Scheel 1907	292,4
Ahrberg 1909	292,5
Chappuis und Rivière 1888	292,6
Posejpal 1917	292,7
Kayser und Runge 1893, Loria 1909	292,9
Benoit 1889, Rentschler 1908, Zwetsch 1922	293,0
Perreau 1896, Traub 1919	293,3
Mascart 1877	293,4
Walker 1903	293,5
C. M. Cuthbertson 1909	293,6
Koch 1909, Rusch 1922	293,7
Hermann 1908, Gruschke 1910	294,6

die eine oder andere Zahl als falsch abzutun. Die Werte sind alle Mittelwerte und mit einem Fehler behaftet. Legt man allen diesen Zahlen gleiches Gewicht bei, so kann man sie untereinander mitteln. Man erhält dann

$$n-1 = 293,1 \cdot 10^{-6}.$$

Die dieser Zahl nächstliegenden Beobachtungswerte sind die von Benoit, Rentschler und mir. Diese Tatsache ist geeignet, einen Maßstab für die Verlässlichkeit der in dieser Arbeit vorliegenden Messungen abzugeben.

Von der experimentell beobachteten Funktion $c = f(p)$ gelangen wir zu $n-1 = f(p)$ durch die eingangs abgeleitete Beziehung:

$$\frac{dn}{dp} = \frac{\lambda}{L} \frac{ds}{dp} = \frac{\lambda}{L} (A + Bp).$$

Um zu $n-1$ zu gelangen, muß man nur die Funktion zwischen den Grenzen 0 und p integrieren.

$$\begin{aligned} \int_0^p \frac{dn}{dp} dp &= \int_0^p \frac{\lambda}{L} (A + Bp) dp, \\ n-1 = f(p) &= \left[\frac{\lambda}{L} Ap + \frac{1}{2} \frac{\lambda}{L} Bp^2 \right]_0^p, \\ &= \frac{\lambda}{L} Ap + \frac{1}{2} \frac{\lambda}{L} Bp^2, \\ &= \frac{\lambda}{L} Ap \left(1 + \frac{1}{2} \frac{B}{A} p \right) = Kp (1 + \beta p). \end{aligned}$$

Das ist die Form der Druckabhängigkeit des Brechungsexponenten wie sie Mascart aufgestellt hat. Die Konstanten K und β bedeuten, wie ersichtlich:

$$K = \frac{\lambda}{L} A; \quad \beta = \frac{1}{2} \frac{B}{A}.$$

Durch Einsetzen der Werte ergibt sich für die Konstanten

$$K = 0,38150 \pm 0,00027 \cdot 10^{-6},$$

$$\beta = 0,667 \pm 0,087 \cdot 10^{-5}.$$

Siertsema und de Haas¹⁾ haben den Nachweis erbracht, daß die Konstante K unabhängig vom Druck, lediglich abhängig von der Wellenlänge ist. Die Größe β ist unabhängig von der Wellenlänge, sie allein charakterisiert die Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Druck. Will man die Konstanten mit den entsprechenden Konstanten anderer Arbeiten vergleichen, so kommen hierzu nur zwei Arbeiten in Betracht, nämlich die, die dem gleichen Intervall angehören; es sind dies die Arbeiten von Kaiser und Posejpal. Kaiser gibt für β den Wert $19 \cdot 10^{-7}$ an. Dieser steht also in offenbarem Widerspruch mit dem Resultate dieser Arbeit. Macht man indessen auf die Kaiserschen Messungen die Probe, so wie es oben geschehen ist, indem man den Wert des Brechungsexponenten bei Außerachtlassung der Druckabhängigkeit bestimmt, dann erhält man den Wert $0,00027 \cdot 10^{-6}$ für $n - 1$ und $\lambda = 5461$, eine Zahl, die ganz aus dem Rahmen aller übrigen Resultate fällt. Da zudem Kaiser seine Messungen selbst für fraglich hält, müssen sie für diesen Vergleich als unzulänglich gelten. Es bleibt somit nur der Vergleich mit der Arbeit von Posejpal, der für die entsprechenden Konstanten

$$K = 0,36138 \cdot 10^{-6} \text{ und } \beta = 0,396 \cdot 10^{-5}$$

findet. Diese Zahlen gelten aber für eine Temperatur von 16°C . Nach Umrechnung der Posejपालschen Resultate ergibt sich für 0°C :

	K	β
Posejpal .	$10^{-6} \cdot 0,38259 \pm 0,00011$	$10^{-5} \cdot 0,707 \pm 0,056$
Zwetsch .	$10^{-6} \cdot 0,38150 \pm 0,00027$	$10^{-5} \cdot 0,667 \pm 0,087$

Posejpal hat auf Grund seiner Untersuchungen den Ausdruck der „korrigierten Luftrefraktion“ eingeführt. Diese ergibt sich, wenn man das Brechungsvermögen nach der Mascartschen Formel berechnet.

¹⁾ Siertsema und de Haas, Phys. ZS. 14, 568, 1913.

Der Vergleich dieser Werte liefert für $n - 1$, $\lambda = 5461$ und Normalbedingungen

$$\begin{array}{l} \text{Posejpal} \dots 10^{-6} \cdot 291,67 \pm 0,14 \\ \text{Zwetsch} \dots 10^{-6} \cdot 291,41 \pm 0,39 \end{array}$$

Die Übereinstimmung beider Resultate ist eine vollkommene, obwohl beide mit ganz verschiedener Apparatur gefunden sind.

Der Fehler in beiden Resultaten ist allerdings erheblich verschieden; er beträgt im vorliegenden Falle 0,13 Proz., während er bei Posejpal nur 0,05 Proz. beträgt. Dieser Unterschied liegt in der Wahl des Interferometers begründet. Beim Jamininstrument, wie es Posejpal benutzte, verschieben sich im Druckintervall 0 bis 760 mm rund 250 Interferenzstreifen, dazu glaubt Posejpal noch die Zehntel dieser Streifen als sicher angeben zu können. Im vorliegenden Falle wandern nur neun Ringe durch das Gesichtsfeld. Wenn auch hier die Hundertstel Ringverschiebung gesichert sind und die Tausendstel im Mittel angegeben werden können, so bleibt die Methode nach Fabry und Perot doch etwas zurück hinter der von Jamin. Wenn gleich zwischen den Methoden ein begründeter Unterschied vorliegt, ist das kein Grund, die Methode nach Fabry und Perot für solche Messungen zu verwerfen, im Gegenteil zeigt das Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen, daß sie mit Erfolg verwandt werden kann. Der Vorteil der Methode wird sich erst später zeigen, wenn es sich darum handelt, die gleichen Untersuchungen bei hohen Drucken durchzuführen. Die Größenordnung der Fehler bei Meggers, der mit einem gleichen Instrument gearbeitet hat, ist dieselbe wie in vorliegenden Resultaten. Mit anderen Arbeiten kann in dieser Hinsicht kein Vergleich gezogen werden, da sie keinen Fehler angeben.

Die Folgerungen, die sich aus diesen Untersuchungen für die Praxis ergeben, erkennt man beim Vergleich der gefundenen Werte für $n - 1$. Im Falle, daß das Refraktionsvermögen nach der bisherigen Methode errechnet wird, ergibt sich der Wert $293,04 \cdot 10^{-6}$.

Setzt man die gefundene Druckabhängigkeit in Rechnung, d. h. rechnet man diesen Wert nach der Mascartschen Formel um, so erhält man als korrigierten Wert der Luftreaktion $291,41 \cdot 10^{-6}$.

Der Unterschied in beiden Werten errechnet sich zu $1,63 \cdot 10^{-6}$ und beträgt rund $\frac{1}{2}$ Proz. Diese Abweichung vom Satze vom „konstanten Refraktionsvermögen“, wie ihn Scheel¹⁾ nennt, darf hiernach bei künftigen Dispersionsmessungen und indirekt bei genauen Umrechnungen von Wellenlängen aufs Vakuum nicht mehr außer acht gelassen werden; die für die Umrechnung nötigen $\Delta\lambda$, die in bekannter

¹⁾ Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 24, 1907.

Weise zu den jeweiligen $\lambda_{\text{Int.}}$ -Werten zu addieren sind, müssen entsprechend der gefundenen Druckabhängigkeit der Refraktion einen größeren Wert annehmen als bisher; die von Meggers und Stoll in den oben erwähnten Arbeiten angegebenen Tabellen für $\Delta\lambda$ müssen umgerechnet werden.

Zusammenfassung.

1. In vorliegender Arbeit als der ersten einer Serie von Refraktions- und Dispersionsmessungen sollte die Leistungsfähigkeit einer Apparatur mit dem Interferometer nach Fabry und Perot erprobt werden. Sie sollte zusammengestellt werden unter dem Gesichtspunkt einer weitgehenden Verwendungsmöglichkeit, einerseits um Refraktionsmessungen in niederen und hohen Druckgebieten, andererseits um Dispersionsmessungen im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbezirk ausführen zu können.

Die mit Hilfe der im vorliegenden beschriebenen Apparatur erreichte Genauigkeit ist groß genug, Messungen im vorliegenden Sinne durchzuführen.

2. Es sollte eine genaue Messung der Abhängigkeit des Brechungsvermögens vom Druck unterhalb einer Atmosphäre ausgeführt werden. Das untersuchte Gas war trockene von Kohlensäure freie Luft; die Untersuchung wurde an der grünen Quecksilberlinie $\lambda = 5461 \text{ \AA. - E.}$ angestellt und ergab:

a) Die Abhängigkeit $n - 1 = f(p)$ kann durch die Mascartsche Formel $n - 1 = Kp(1 + \beta p)$ dargestellt werden. Für K ergibt sich der Wert

$K \cdot 10^6 = 0,38150 \pm 0,00027$, für β der Wert $\beta \cdot 10^5 = 0,667 \pm 0,087$, geltend für 0°C , 760 mm Druck und Normalschwere.

b) Die korrigierte Luftrefraktion errechnet sich hieraus zu $(n - 1) \cdot 10^6 = 291,41 \pm 0,39$ im Gegensatz zum Werte, wie er nach der gewöhnlichen Methode bestimmt wurde, zu $(n - 1) \cdot 10^6 = 293,04 \pm 0,56$.

c) Die Genauigkeit des Resultates ist 0,13 Proz.

d) Die gefundene Druckabhängigkeit stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der von Posejpal auf anderem Wege gefundenen völlig überein.

e) Auf Grund des vorliegenden Resultates müssen die Tabellen der Refraktionswerte ein Korrektionsglied erhalten, das rund 5 Prom. des Wertes beträgt. Eine entsprechende Änderung erfahren dann auch die Tabellen zur Berechnung der $\lambda_{\text{vak.}}$ -Werte aus den $\lambda_{\text{Int.}}$ -Werten, indem hierin der korrigierte Brechungsexponent eingeht.

Bonn, im Juni 1923.

Autorenregister.

- Boas, Hans und Pederzani, Th.
Über einen neuen Elektromagneten.
S. 351.
- Császár, E. Eine Bemerkung zur
Theorie der spezifischen Wärme.
S. 213.
- Ebert, H. Über die Sauggeschwindigkeit einiger Hochvakuum-
pumpen. S. 206.
- Ehrenfest, P. Kann die Bewegung
eines Systems von s Freiheitsgraden
mehr als $(2s - 1)$ -fach-periodisch
sein? S. 242.
- s. Einstein.
- Einstein, A. und Ehrenfest, P.
Zur Quantentheorie des Strahlungs-
gleichgewichts. S. 301.
- Fehrle, Karl. Über die quantitative
Beziehung zwischen der sprungweisen
Änderung der Atome und den har-
monisch. Komponenten ihrer Massen-
änderung. S. 128.
- Gehreke, E. Bemerkung über den
„Sama-Zustand“. S. 67.
- Grimm, H. G. und Herzfeld, K. F.
Die chemische Valenz der Metalle
als Energiefrage. S. 141.
- Gross, R. und Möller, H. Über das
Kristallwachstum in röhrenförmigen
Hohlräumen. S. 375.
- Günther-Schulze, A. Die Strom-
dichte des normalen Kathodenfalles
S. 313.
- Heegner, Kurt. Über das Auftreten
von Schwebungen bei rückgekoppel-
ten Schwingungen. II. S. 246.
- Hertz, G. Über Trennung von Gas-
gemischen durch Diffusion in einem
strömenden Gase. S. 35.
- Herzfeld, K. F. s. Grimm.
- Inge, Lydia s. Walther, Alexander.
- Joos, Georg. Bemerkungen zum Dia-
magnetismus der Edelgaskonfigura-
tionen. S. 347.
- Kossel, W. Über die Ergiebigkeit
der Röntgenfluoreszenz und die
Frage des Intensitätsvergleichs an
Röntgenstrahlen verschiedener Wel-
lenlänge. S. 333.
- Kulenkampff, Helmuth. Die Wellen-
länge gestreuter Röntgenstrahlen.
S. 17.
- Landé, A. Termstruktur und Zeeman-
effekt der Multipletts. S. 112.
- Meitner, Lise. Über eine mögliche
Deutung des kontinuierlichen β -
Strahlenspektrums. S. 307.
- Mierdel, G. s. Seeliger.
- Möller, H. s. Gross.
- Nordheim, L. Zur Quantentheorie
des Wasserstoffmoleküls. S. 69.
- Pederzani, Th. s. Boas.
- Podszus, E. Der positive Krater. S. 20.
- Raschevsky, N. v. Die allgemein
kovarianten elektromagnetischen
Feldgleichungen, interpretiert vom
Standpunkte des absoluten Raumes
und der universellen Zeit. S. 47.
- Riedinger, Franz. Gravitation und
Trägheit. S. 43.
- Rössiger, Martin. Über die Ver-
teilung der Austrittsgeschwindig-
keiten von Glühelatronen aus Erd-
alkalioxyden. S. 167.
- Rüttenauer, A. Über die Kathoden-
temperatur in der Glühmentladung
der Edelgase. S. 124.

- Schachenmeier, R. Kristallinterferenzen in spektral zerlegtem Röntgenlicht und ihre Verwendung zur Bestimmung des Kristallgitters. S. 94.
- Seeliger, R. und Mierdel, G. Über mehrfache Glimmlichter (Aureolen). S. 230.
- Semenoff, N. Einige Bemerkungen über die Messungen von Resonanz- und Ionisationsspannungen. S. 31.
- und Walther, Anton. Über eine Methode der Erforschung von elektrischen Wechselfeldern. S. 136.
- Sommerfeld, A. Zur Theorie des Magnetons. S. 221.
- Suhrmann, Rudolf. Über die Beeinflussung des Widerstandes im Vakuum geglühter Platinfolien durch Entgasung und Strukturänderung. S. 1.
- Toussaint, Mia. Struktur- und Intensitätsänderungen im Bandenspektrum durch molekulare Einwirkung. S. 271.
- Walther, Anton s. Semenoff.
- , Alexander und Inge, Lydia. Elektrostatische Felder von Netzen und Diaphragmen. S. 192.
- Weigert, Fritz. Berichtigung. S. 220.
- Wentzel, Gregor. Zur Rydbergschen Termformel und über einen von ihr abweichenden Serientypus. S. 53.
- Würschmidt, Joseph. Die Entmagnetisierungsfaktoren kreiszylindrischer Stäbe. 388.
- Zwetsch, Artur. Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Luft vom Druck unterhalb einer Atmosphäre. S. 398.
-

